

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2004-510719

(P2004-510719A)

(43)公表日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
A 61 K 7/06F 1  
A 61 K 7/06テーマコード(参考)  
4 C 08 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 101 頁)

(21) 出願番号 特願2002-531983 (P2002-531983)  
 (86) (22) 出願日 平成13年9月27日 (2001.9.27)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年4月2日 (2003.4.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/011304  
 (87) 国際公開番号 WO2002/028357  
 (87) 国際公開日 平成14年4月11日 (2002.4.11)  
 (31) 優先権主張番号 0024182.8  
 (32) 優先日 平成12年10月3日 (2000.10.3)  
 (33) 優先権主張国 イギリス(GB)  
 (31) 優先権主張番号 09/678,085  
 (32) 優先日 平成12年10月3日 (2000.10.3)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 0028604.7  
 (32) 優先日 平成12年11月23日 (2000.11.23)  
 (33) 優先権主張国 イギリス(GB)

(71) 出願人 590003065  
 ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート  
 シャープ  
 オランダ国、3013・エイエル・ロッテ  
 ルダム、ヴェーナ 455  
 (74) 代理人 100062007  
 弁理士 川口 義雄  
 (74) 代理人 100105131  
 弁理士 井上 满  
 (74) 代理人 100113332  
 弁理士 一入 章夫  
 (74) 代理人 100114188  
 弁理士 小野 誠  
 (74) 代理人 100103920  
 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化粧品及びパーソナルケア組成物

## (57)【要約】

少なくとも複数のC-C結合を含む主鎖を有するコアポリマー及び2つ以上のフランキングポリマーからなるブロックコポリマーである熱可塑性エラストマーを含む(例えば、ヘアスタイルリング用)化粧品またはパーソナルケア組成物。各フランкиングポリマーはコアポリマーの末端に共有結合しており、前記コポリマーは25℃の水に少なくとも1重量%のレベルで可溶性である。前記組成物は化粧品上許容され得る希釈剤または担体を含む。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

化粧品またはパーソナルケア組成物であって、熱可塑性エラストマー及び化粧品上許容され得る希釈剤または担体を含み、前記熱可塑性エラストマーは少なくとも複数のC-C結合を含む主鎖を有するコアポリマー及び2つ以上のフランкиングポリマーからなるブロックコポリマーであり、各フランキングポリマーはコアポリマーの末端に共有結合しており、前記コポリマーは25°Cの水に少なくとも1重量%のレベルで可溶性である、前記組成物。

**【請求項 2】**

コアポリマーが-100から50°CのT<sub>g</sub>を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の組成物。 10

**【請求項 3】**

フランキングポリマーが30から150°CのT<sub>g</sub>を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の組成物。

**【請求項 4】**

ブロックコポリマーが線状または星状であることを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項 5】**

ブロックコポリマーが線状ABAブロックコポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の組成物。 20

**【請求項 6】**

ブロックコポリマーが構造(A B)<sub>2</sub>-コア(ここで、A及びBはポリマーブロックであり、コアは非ポリマー結合コアである)を有することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の組成物。

**【請求項 7】**

コアポリマーが(C<sub>1</sub>-<sub>3</sub>アルコキシ)C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルキルアクリレートのポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項 8】**

コアポリマーが(2-メトキシエチル)アクリレートのポリマーであることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の組成物。 30

**【請求項 9】**

フランキングポリマーがN,N-ジメチルアクリルアミドのポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第8項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項 10】**

コポリマーがポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)-ポリ((2-メトキシエチル)アクリレート)-ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)ブロックコポリマーであることを特徴とする請求の範囲第1項から第9項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項 11】**

0.1から10重量%のブロックコポリマーを含むことを特徴とする請求の範囲第1項から第10項のいずれか1項に記載の組成物。 40

**【請求項 12】**

コアポリマーが20から500kDaの重量平均分子量を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第11項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項 13】**

フランキングポリマーが200Daから50kDaの重量平均分子量を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項 14】**

コアポリマー対フランキングポリマーのモル比が1:10から10:1であることを特徴とする請求の範囲第1項から第13項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項 15】**

ブロックコポリマーが25°C/30%の相対湿度で少なくとも30gの結合強度を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第14項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項16】**

脱イオン水の粘度は1mPa sと仮定して、50容量%水性エタノール溶液中5重量%のポリマーについて25°Cで細管粘度計を用いて測定したときポリマーは15cp未満の粘度を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項17】**

ブロックコポリマーが0.45Gpa未満の弾性率を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第16項のいずれか1項に記載の組成物。

10

**【請求項18】**

更にフレグランスまたはパフュームを含むことを特徴とする請求の範囲第1項から第17項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項19】**

ヘアスタイリング用ヘアスプレー、ムースまたはジェルであることを特徴とする請求の範囲第1項から第18項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項20】**

更に追加のヘアスタイリングポリマーを含むことを特徴とする請求の範囲第19項に記載の組成物。

**【請求項21】**

更に0.01から7.5重量%の界面活性剤を含むことを特徴とする請求の範囲第19項または第20項に記載の組成物。

20

**【請求項22】**

更に30重量%以下の噴射剤を含むことを特徴とする請求の範囲第19項から第21項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項23】**

0.01から10重量%の構造化剤または増粘剤を含むヘアスタイリングクリームまたはジェルであることを特徴とする請求の範囲第19項から第22項のいずれか1項に記載の組成物。

**【請求項24】**

請求の範囲第1項から第23項のいずれか1項に記載の組成物を毛髪に適用することを特徴とするヘアトリートメント化粧方法。

30

**【請求項25】**

毛髪がヒト毛髪であることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の方法。

**【請求項26】**

ヘアトリートメントのための請求の範囲第1項から第23項のいずれか1項に記載の組成物の使用。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

(発明の分野)

40

本発明は、ブロックコポリマーを含む化粧品及びパーソナルケア組成物（例えば、ヘアスタイリング組成物）及びヘアトリートメントにおけるその使用に関する。

**【0002】**

(背景及び従来技術)

ヘアスタイリング用スプレー、ムース、ジェル、シャンプーやコンディショナーのような化粧品及びパーソナルケア組成物はしばしば、フィルム形成能、増粘化、感覚特性、整髪及び髪のセットのような各種効果を与えるために樹脂、ガム及び接着性ポリマーを含む。

**【0003】**

前記組成物中に使用されるポリマーは、通常各種モノマーを交互またはランダムに含む線状またはグラフトホモもしくはコポリマーである。

50

## 【0004】

グラフトコポリマーをヘアケア及び他のパーソナルケア組成物中にフィルム形成ポリマーとして使用することは公知である。一般的に、これらのグラフトコポリマーはポリマー主鎖及び該主鎖にグラフトさせた1つ以上のマクロモノマーから構成され、ポリマー主鎖及びマクロモノマーグラフトについてガラス転移温度や水溶性のような物理的・化学的属性は所望の全ポリマー特性を与えるように独立して選択され得る。

## 【0005】

例えば、国際特許出願公開第95/01383号パンフレット及び同第95/01384号パンフレットは、主鎖及び2つ以上のポリマー側鎖を有しており、ランダムな反復モノマー単位A及びBを共重合することにより形成される水またはアルコールに溶解乃至分散され得るグラフトコポリマーをヘア及びスキンケア組成物中に使用することを記載している。モノマーAは疎水性を有するように選択され、マクロモノマーBは長い親水性部分を含む。欧州特許出願公開第0412704号明細書、同第0408313号明細書及び同第0412707号明細書は、シリコーングラフト化アクリレートコポリマーをヘアケア用途に使用することを示唆している。米国特許第4,988,506号明細書は非感圧性ポリシロキサングラフト化コポリマーをヘアケア組成物中に使用することを記載している。米国特許第5,986,015号明細書は、グラフトコポリマー及び該コポリマーを含有するヘアケア組成物を記載している。

10

## 【0006】

ロックコポリマーは、ポリマー構造をより簡単にコントロールし得る点でグラフトコポリマーよりも有利である。このことは、特定用途のために別個の物理的・化学的特性を有するセグメントでポリマーを設計する際に特に重要である。一般的に、グラフトコポリマーは多くの側鎖を有しており、ロックコポリマーとして特徴づけられない。

20

## 【0007】

国際特許出願公開第98/53794号パンフレットは、(AB)<sub>n</sub>ロックコポリマー(式中、Aはシリコーンロックであり、Bはビニルロックである)を記載している。米国特許第5,271,930号明細書(Fintex Inc.)は、スキン及びヘアケア組成物用のポリアルコキシル化ロックコポリマーのベンゾエートエステル(例えば、PLURONICS(商標))を記載している。米国特許第5,472,686号明細書及び同第5,660,819号明細書(いずれもNippon Unicar)は、反復単位として線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンロックを含む非加水分解ロックコポリマーを化粧品中に使用することを記載している。米国特許第5,965,115号明細書及び同第5,972,356号明細書(いずれもProcter & Gamble)は、ポリオルガノシリコーンエマルションの安定性を改善するためにシリコーン-ポリオキシアルキレンコポリマー界面活性剤をパーソナルケア組成物中に使用することを記載している。

30

## 【0008】

ABAトリプロックコポリマー(式中、Aブロックは硬質であり、Bブロックは軟質である)は通常「熱可塑性エラストマー」と称されている。前記ポリマーは、複数の相が均密に分散されている多相組成物である。この種の従来材料は、例えばSeilichemicals Companyから市販されているKraton(商標)として公知のポリ(ステレン-*b*-ブタジエン-*b*-ステレン)である。しかしながら、前記材料はトルエンのような一般的な有機溶媒には僅かしか溶解せず、水やエタノールのような化粧品上許容され得る溶媒には全く溶解しない。

40

## 【0009】

米国特許第5,980,878号明細書は、ヘア及びスキンケア組成物中に使用するための、主鎖ポリマー及び該主鎖ポリマーの長さに沿って結合した複数のポリマー側鎖を有する熱可塑性エラストマーを記載している。ここに記載されている主鎖及び複数のペンドントポリマー鎖を有するポリマーは有効なグラフトコポリマーである。

## 【0010】

50

国際特許出願第 E P 0 0 / 0 4 2 2 5 号明細書及び同第 E P 0 0 / 0 4 4 2 9 号明細書は、式 [A] 及び [B] (ここで、A はラジカル重合し得るモノマーから構築されるポリマー・ブロックであり、B はポリシロキサンブロックである) を有する単位から構築されるポリシロキサンブロックコポリマーを記載している。前記ブロックコポリマーは化粧品及びパーソナルケア組成物中に使用され得る。

## 【0011】

英国特許出願公開第 1 4 2 5 2 2 8 号明細書は、ABA ブロックコポリマーを含むヘアスプレーまたはヘアセットローションを記載している。前記ポリマーは水に不溶性であり、ポリマーを溶解させるためには組成物中に有機溶媒を存在させなければならない。提示されているいずれの実施例でも、A ブロックはポリ(2-ビニルピリジン) であり、典型的な B ブロックはポリブタジエンである。

10

## 【0012】

英国特許出願公開第 1 5 1 2 2 8 0 号明細書は、毛髪に適用するのに適した 2 ブロックまたは 3 ブロックコポリマーを含む組成物を記載している。前記ポリマー中の A ブロックは、場合により 4 級化されていてもよいアミノ置換メタクリレートエステルを重合して得られるホモポリマーである。いずれの実施例でも、ポリマーを溶解させるためにアルコールのような有機溶媒が必要であり、前記明細書にはコポリマーが水に可溶性であることは示唆されていない。

20

## 【0013】

本発明の目的は、従来組成物に比して有利な化粧品及びパーソナルケア組成物を提供することである。特に、本発明の目的は、化粧品及びパーソナルケア組成物中に使用するための新規ポリマーを提供することである。本発明は、比較的容易に製造され得、特定用途に對して適合され得る特性を有するポリマーを含む組成物に関する。ヘアスタイリングのために有用である本発明のヘアトリートメント組成物は長い持続力及び/または改善された感覚の点で有利であり得る

20

## (発明の要旨)

第 1 の態様で、本発明は熱可塑性エラストマー及び化粧品上許容され得る希釈剤または担体を含む化粧品またはパーソナルケア組成物を提供し、前記エラストマーは少なくとも複数の C-C 結合を含む主鎖を有するコアポリマー及び 2 つ以上のフランкиングポリマーからなるブロックコポリマーであり、各フランкиングポリマーはコアポリマーの末端に共有結合しており、前記コポリマーが 25°C の水に少なくとも 1 重量% のレベルで可溶性であることを特徴とする。

30

## 【0014】

第 2 の態様で、本発明は本発明の組成物を毛髪に適用することを含むヘアトリートメント化粧方法を提供する。

## 【0015】

第 3 の態様で、本発明はヘアトリートメントのための本発明の組成物の使用を提供する。

## 【0016】

## (図面の簡単な説明)

添付図面は単なる例として本発明の好ましい実施態様を示す。

40

## 【0017】

図 1 は、本発明の組成物中に使用され得る ABA コポリマーの中間ブロックの重合後及び中間ブロックへの末端ブロックの付加後の SEC トレースを示すプロットである。

図 2 は、本発明の組成物中に使用され得る DMA-MEA コポリマーの複素流動モジュラス G\* の同相 (G') 成分及び違相 (G") 成分を周波数 ( $\omega$ ) の関数として示す。

## 【0018】

## (発明の詳細説明)

本発明は、化粧品及びパーソナルケア用組成物中に使用されるポリマーの開発に関する。前記組成物は熱可塑性エラストマーを含む。前記熱可塑性エラストマーは、少なくとも複数の C-C (すなわち、炭素-炭素) 結合を含む主鎖を有するコアポリマー及び 2 つ以上

50

のフランкиングポリマーからなる。コアポリマーの主鎖中の結合は、好ましくは50%以上、より好ましくは75%以上、最も好ましくは95%以上（例えば、少なくとも99%）のC-C結合を含む（ここで、%は数基準である）。場合により、主鎖は100%（数基準）のC-C結合を含む。C-C結合に加えてコアポリマーの主鎖中に存在し得る他の結合の例にはC-O結合が含まれる。フランкиングポリマーはコアポリマーの末端に結合している。好ましくは、フランкиングポリマーは少なくとも複数のC-C（すなわち、炭素-炭素）結合を含む。フランкиングポリマーの主鎖中の結合は好ましくは50%以上、より好ましくは75%以上、最も好ましくは95%以上（例えば、少なくとも99%）のC-C結合を含む（ここで、%は数基準である）。場合により、フランкиングポリマーの主鎖は100%（数基準）のC-C結合を含んでいてもよい。C-C結合に加えてフランкиングポリマーの主鎖中に存在し得る他の結合の例にはC-O結合が含まれる。

10

## 【0019】

コアポリマーは各種の形態を探り得る。例えば、コアポリマーは線状または星状（後者のポリマーは「エアリアル」とも称される）であり得る。星状ポリマーは3つ以上の腕を有し得る。コアポリマーが線状の場合、フランкиングポリマーはコアポリマーの各末端に結合し、生じるブロックコポリマーはABAブロックコポリマーである。これは本発明の好ましい実施態様である。コアポリマーが星状の場合、フランкиングポリマーはコアポリマーの各末端に結合し、従って生じるブロックコポリマーは星状ポリマー中に存在するポイントまたは遊離端の数ほど多くのフランкиングポリマーを含む。例えば、星状コアポリマーが4つの末端を有しているならばブロックコポリマーは4つのフランкиングポリマー基を含む。

20

## 【0020】

従って、ブロックコポリマーは構造 $(A B)_n - \text{コア}$ （ここで、A及びBはポリマーブロックであり、nは2以上、好ましくは2、4、6、8または12であり、コアは非ポリマー結合コアである）を有し得る。ABAブロックコポリマーの場合、重合方法に応じてBブロック中に非ポリマーコアが存在したりしなかったりする。1つの好ましい実施態様では、ブロックAブロック及びBブロックはそれぞれ単一モノマーから誘導される。

30

## 【0021】

通常、フランкиングポリマー（例えば、ABAブロックコポリマー中の成分A）は室温で硬質である（すなわち、高Tgを有する）が加熱すると軟質で流体状になる材料から構成されるかそのような材料を含む。前記材料は「硬質」ブロックとして当業界で公知である。コアポリマー（例えば、ABAブロックコポリマー中の成分B）は室温で軟質な（すなわち、低Tgを有する）材料から構成されるかそのような材料を含む。後者の材料は「軟質」ブロックとして当業界で公知である。

## 【0022】

フランкиングポリマー（例えば、ABAブロックコポリマーの場合のAブロック）のガラス転移温度(Tg)は通常0~300°C、好ましくは25~175°C、より好ましくは30~150°Cである。コアポリマー（例えば、ABAブロックコポリマーの場合のBブロック）のガラス転移温度(Tg)は通常-200~150°C、好ましくは-100~75°C、より好ましくは-100~50°C、最も好ましくは-75~50°C（例えば、-75~30°C未満）である。当業者は、いずれにせよ特定のTg値はポリマーの全体的性質及び特定のコア及びフランкиングポリマーの種類に依存することを理解している。重要なことは、フランкиングポリマーは硬質ブロックから構成され、コアポリマーが軟質ブロックであることである。通常、これは、フランкиングポリマーのTgはコアポリマーのTgよりも高いことを意味する。

40

## 【0023】

Tg、すなわちガラス転移温度は、ポリマー科学分野でポリマーまたはそのセグメントが固体または脆い材料から液体またはゴム様材料への転移を受ける温度を指すべく使用されている公知の用語である。ガラス転移温度はポリマー科学分野で公知の各種の一般的な方法により測定可能である。ガラス転移温度を測定するための一般的な方法は、通常DSCとし

50

て公知の示差走査熱量測定法である。ポリマーのガラス転移現象はポリマーの教科書及び百科事典、例えば「ポリマー化学の原理 (Principles of Polymer Chemistry)」, A, R avv e, ニューヨーク及びロンドンのP lenum Press (1995年) 発行, ISBN 0-306-44873-4に記載されている。

## 【0024】

コアポリマーセグメント及びフランкиングポリマーセグメントは通常熱力学的に非適合性であり、従って複数の相が均密に分散している多相組成物に相分離する。

## 【0025】

フランキングポリマー及びコアポリマーは通常バランスのとれた親水性／疎水性を有するブロックコポリマーを生ずるように選択される。コポリマーは例えば水に可溶性であり、エタノールまたはエタノールと水の混合物に可溶性であるか、または他の化粧品上許容され得る希釈剤または担体に可溶性であり得る。

10

## 【0026】

コアポリマーは25℃で少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも5重量%（例えば、1～25重量%または5～25重量%）のレベルで水に可溶性である。可溶性とは、25℃で蒸留水中1重量%（または他の特定する重量%）の溶液についてコポリマーが相分離しないこと、好ましくは（例えば、少なくとも2時間、より好ましくは少なくとも24時間）安定なミセルを形成することを意味する。

20

## 【0027】

コアポリマーは通常100～10,000,000Da、好ましくは2,000～200,000Da、より好ましくは10,000～100,000Daの数平均分子量、及び150～20,000,000Da、好ましくは5,000～450,000Da、より好ましくは20,000～400,000Daの重量平均分子量を有する。好ましくは、フランキングポリマーは80～500,000,000Da、好ましくは100～100,000Da、より好ましくは100～20,000Daの数平均分子量、及び80～700,000Da、好ましくは100～250,000Da、より好ましくは20～50,000Daの重量平均分子量を有する。コアポリマー対フランキングポリマーのモル比は通常1：10～10：1である。例えば、コアポリマー対フランキングポリマーのモル比は3：1～10：1であり得る。

30

## 【0028】

本発明のブロックコポリマーは50%の相対湿度／25℃で2日間平衡後単純な張力配置 (simple tension geometry) で10Hz、1%の伸び、25℃で測定して1～1000MPaの弾性率を有することが好ましい。

## 【0029】

ポリマーは、脱イオン水の粘度を1mPaと仮定し、50容量%水性エタノール溶液中5重量%のポリマーについて25℃で細管粘度計を用いて推定して15mPas (センチボイズ、cp) 未満、より好ましくは12mPas未満（例えば、3～12mPas (cp)）の粘度を有することが好ましい。この粘度を有するポリマーはスプレーとして処方されるヘアスタイリング製品において特に有用である。他のヘアスタイリング製品中に使用する場合、ポリマーの粘度は上記範囲外であってもよい。

40

## 【0030】

好ましくは、本発明のブロックコポリマーは比較的高い湿度条件下で比較的高い結合強度を保持する。ポリマーは好ましくは25℃／30%の相対湿度で少なくとも30gの結合強度を有する。結合強度は本明細書中実施例の「結合強度の測定方法」を表題とするセクションに記載されている方法により測定したものである。より好ましくは、ポリマーは25℃／50%の相対湿度で少なくとも15gの結合強度、更に好ましくは25℃／50%の相対湿度で15～30gの結合強度を有する。

## 【0031】

ブロックコポリマーが本明細書中実施例の「弾性率の測定方法」を表題とするセクション

50

に記載されている方法により測定して 0.45 GPa 以下の弾性率を有することも好ましい。ポリマーは好ましくは 0.01 ~ 0.45 GPa、より好ましくは 0.05 ~ 0.45 GPa、最も好ましくは 0.1 ~ 0.45 GPa の弾性率を有する。

#### 【0032】

ポリマーが比較的高い温度及び高い湿度でも結合強度を保持していることは、スタイリング組成物がこれらの条件下でもヘアスタイリング時に有効であり得ることを意味する。

#### 【0033】

好ましくは、ポリマーは本質的に（すなわち、少なくとも 95%、好ましくは実質的に 100%）炭素、水素、酸素及び窒素から選択される原子から構成される。

#### 【0034】

本発明の組成物中に使用するのに最も適したポリマーの特定結合強度はスタイリング組成物の意図する市場の種類に依存することに留意されたい。特定市場の要求は、例えば市場（高い結合強度が求められる高い温度及び／または湿度の領域）を規定する地理的場所の典型的な温度及び湿度条件及び組成物の末端ユーザーの好み（毛髪の種類、ファッショニング及び／または文化を考慮して決定される）により決まる。よって、異なる結合強度及び他の物理的特性を有する各種ポリマーが本発明の組成物において潜在的に有用である。所望の結合強度及び耐湿性を達成し、これとヘアスタイリング組成物のユーザーの局所的要件を満たすために、ポリマーの化学組成は所望の結合強度と他の物理的特性（例えば、ガラス転移温度及び水溶性）のバランスを最適にすべく調節され得る。

#### 【0035】

フランкиングポリマーの各々は独立して同一または異なるモノマーから構成され得る。従って、本発明で使用されるコポリマーには、例えばABA及びABCブロックコポリマーが含まれる。

#### 【0036】

各熱可塑性エラストマー分子中のフランкиングポリマーは組成及び分子量の点で実質的に同一であることが好ましい。しかしながら、フランキングポリマーは組成及び／または分子量の点で相互に異なっていてもよい。

#### 【0037】

好ましくは、フランキングポリマー及び／またはコアポリマー（より好ましくは、コアポリマーとフランキングポリマーの両方）は、ビニルモノマーのフリーラジカル重合により入手可能な主鎖を含む。好適なビニルモノマーには、（メタ）アクリレート、アクリルアミド及び／またはスチレン系を主成分とするものが含まれる。しかしながら、フランキングポリマー及びコアポリマーがそれぞれ硬質セグメント及び軟質セグメントから誘導される限り、例えば重縮合のような付加重合メカニズムにより誘導されるような他のブロックコポリマー系も使用可能である。

#### 【0038】

本発明のブロックコポリマーは、アニオンまたはリビングフリーラジカル重合方法のような一般的な重合方法により製造され得る。ポリマーを製造するための好適な方法は当業者に公知である。

#### 【0039】

本発明で使用するのに適したポリマーを製造するための重合方法で使用するのに適したフリーラジカル重合可能なモノマーは好ましくはエチレン不飽和モノマーである。融通性及び商業的実行可能性のためにリビングフリーラジカル重合方法が好ましい。「重合可能」とは、好ましくはリビングラジカル重合により重合され得るモノマーを指す。

#### 【0040】

「エチレン不飽和」とは、（モノ乃至テトラ置換されていてもよい）少なくとも 1 つの重合可能な炭素-炭素二重結合を含むモノマーを意味する。単一モノマーまたは 2 つ以上のモノマーの混合物が使用可能である。いずれの場合も、モノマーは最終ブロックコポリマーの物理的及び化学的要件を満たすように選択される。

#### 【0041】

10

20

30

40

50

本発明で使用される好適なエチレン不飽和モノマーには、保護されていてもよい（メタ）アクリル酸、並びにその塩、エステル、無水物及びアミドが含まれる。

【0042】

（メタ）アクリル酸塩は、一般的な非毒性金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム対イオンのいずれかから誘導され得る。

【0043】

（メタ）アクリル酸エステルは、 $C_{1-4}$ 直鎖、 $C_{3-4}$ 分枝鎖または $C_{3-4}$ 炭素環式アルコール；約2～約8個の炭素原子と約2～約8個のヒドロキシル基を有する多価アルコール（この非限定例にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン及び1, 2, 6-ヘキサントリオールが含まれる）；アミノアルコール（この非限定例にはアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール及びジエチルアミノエタノール、並びにその4級化誘導体が含まれる）；またはアルコールエーテル（この非限定例にはメトキシエタノール及びエトキシエタノールが含まれる）から誘導され得る。

10

【0044】

（メタ）アクリル酸アミドは、未置換であっても、モノ置換のN-アルキルまたはN-アルキルアミノ、ジ置換のN, N-ジアルキルまたはN, N-ジアルキルアミノであってもよく、前記のアルキルまたはアルキルアミノ基は $C_{1-4}$ （好ましくは、 $C_{1-1}$ ）直鎖、 $C_{3-4}$ 分枝鎖または $C_{3-4}$ 炭素環式部分から誘導され得る。更に、アルキルアミノ基は4級化されていてもよい。

20

【0045】

保護されていてもよい、 $C_{1-4}$ アルキル、ヒドロキシ、ハライド（-Cl、-Br、-F、-I）、-CN及び-CO<sub>2</sub>Hから独立して選択される置換基がアクリル酸及び/またはメタクリル酸の2及び/または3炭素位上にある（メタ）アクリル酸、その塩、エステル及びアミド、例えばメタクリル酸、エタクリル酸、α-クロロアクリル酸及び3-シアノアクリル酸もモノマーとして有用である。前記した置換（メタ）アクリル酸の塩、エステル及びアミドは（メタ）アクリル酸塩、エステル及びアミドに関して上記したように定義され得る。

【0046】

他の有用なモノマーには、 $C_{1-4}$ 直鎖、 $C_{3-4}$ 分枝鎖または $C_{3-4}$ 炭素環式カルボン酸のビニル及びアリルエステル、ビニル及びアリルハライド（例えば、ビニルクロリド、アリルクロリド）、（例えば、ビニルピリジン、アリルピリジン）；ビニリデンクロリド；少なくとも1つの不飽和炭素-炭素二重結合を有する炭化水素（例えば、スチレン、α-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、p-メチルスチレン）；及びその混合物が含まれる。

30

【0047】

好ましいエチレン不飽和モノマーは下記一般式：



[式中、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は独立して水素、 $C_{1-1}$ 直鎖もしくは分枝鎖アルキル基（ここで、アルキルは直鎖及び分枝鎖基を指す）、メトキシ基、エトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-メトキシエチル基及び2-エトキシエチル基から選択され、

40

Gはヒドロキシル、-O(M)<sub>1-v</sub>（ここで、Mはアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンのような金属イオン、アンモニウムイオン、及びモノ-, ジ-, トリー及びテトラアルキルアンモニウムイオンのような置換アンモニウムイオンから選択される原子価vの対イオンである）、-OR<sup>3</sup>、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>3</sup>及び-N(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)（ここで、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素、 $C_{1-8}$ 直鎖もしくは分枝鎖アルキル、N, N-ジメチルアミノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル及び2-エトキシエチルから選択される）から選択される]

50

を有する。

**【0048】**

本発明で使用されるより好ましいモノマーの具体例には、保護されていてもよい、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $\alpha$ -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 $t$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、オクチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、 $t$ -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、メチルエタクリレート、エチルエタクリレート、 $n$ -ブチルエタクリレート、イソブチルエタクリレート、 $t$ -ブチルエタクリレート、2-エチルヘキシルエタクリレート、デシルエタクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリルモノアクリレート、グリセリルモノエタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、エタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N- $t$ -ブチルアクリルアミド、N, N-ジ-n-ブチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ドデシルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、4級化N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、4級化N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、4級化N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルエタクリレート、グリセリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルエタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルエタクリレート、マレイイン酸、無水マレイイン酸及びその半エステル、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸及びその半エステル、クロトン酸、アングリカ酸、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、メチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルピリジン-N-オキシド、ビニルフラン、スチレンスルホン酸及びその塩、アリルアルコール、クエン酸アリル、酒石酸アリル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルカプロラクタム、ビニルアセトアミド、ビニルホルムアミド及びその混合物から選択されるものが含まれる。

**【0049】**

更に好ましいモノマーは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルエタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルエタクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $n$ -ブチルエタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルエタクリレート、N-オクチルアクリルアミド、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、N- $t$ -ブチルアクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、N, N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、4-ブトキシカルボニルフェニルアクリレート、ブチルアクリレート、4-シアノブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、2-エチルヘキシルア

10

20

30

40

50

クリレート、ヘプチルアクリレート、イソブチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、3-メトキシプロピルアクリレート、メチルアクリレート、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、エチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ジェチレングリコールエチルアクリレート及びその混合物から選択されるものである。

#### 【0050】

特に好ましいフランкиングポリマーは、アクリルアミド、例えばN,N-ジアルキルアクリルアミド（好ましくは、N,N-ジメチルアクリルアミド）のポリマーである。従って、フランкиングポリマーのための特に好ましいモノマーの具体例には、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-sec-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジヒドロキシエチルアクリルアミド、アクリル酸及びメタクリル酸、及びそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩、スチレン、スチレンスルホン酸、N,N-ジアルキルアミノエチルアクリレート、N,N-ジアルキルアミノエチルアクリルアミド、ビニルホルムアミド、tert-ブチルアクリレート及びtert-ブチルメタクリレートが含まれるが、これらに限定されない。アルキル基がC<sub>1</sub>-<sub>8</sub>直鎖もしくは分枝鎖アルキルであるN,N-ジアルキルアクリルアミド及びN-アルキルアクリルアミド（特に、N,N-ジメチルアクリルアミド）がフランкиングポリマーのための最も好ましいモノマー類である。

10

#### 【0051】

コアポリマーがアクリレートエステルのポリマーであることが好ましい。好ましいアクリレートエステルはアクリル酸とC<sub>1</sub>-<sub>8</sub>直鎖もしくは分枝鎖アルコールのエステルである。コアポリマー用モノマーの代表例には、ベンジルアクリレート、4-ブトキシカルボニルフェニルアクリレート、ブチルアクリレート、4-シアノブチルアクリレート、シクロヘキシリルアクリレート、ドデシルアクリレート、2-エチルヘキシリルアクリレート、ヘプチルアクリレート、イソブチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、3-メトキシプロピルアクリレート、メチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、ノニルアクリレート、オクチルアクリレート、フェネチルアクリレート、プロピルアクリレート、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、エチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ジェチレングリコールエチルアクリレートが含まれるが、これらに限定されない。（C<sub>1</sub>-<sub>3</sub>アルコキシ）C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルキルアクリレートのポリマーがより好ましい。特に好ましいコアポリマーは（2-メトキシエチル）アクリレートのポリマーまたはコポリマーである。

20

30

#### 【0052】

好ましくは、本発明のブロックコポリマーはフランкиングポリマー及びコアポリマーに基づいて最高85重量%のフランкиングポリマーを含む。より好ましくは、ブロックコポリマーは20~85重量%のフランкиングポリマーを含む。

#### 【0053】

本発明のブロックコポリマーにおいて、コアポリマー及びフランкиングポリマーの各々が単一モノマーから誘導されることが好ましい。

40

#### 【0054】

好ましいコアポリマーは（2-メトキシエチル）アクリレートのポリマーである。好ましいフランкиングポリマーはN,N-ジメチルアクリルアミドのポリマーである。より好ましくは、コポリマーはポリ（N,N-ジメチルアクリルアミド）-ポリ（（2-メトキシエチル）アクリレート）-ポリ（N,N-ジメチルアクリルアミド）ブロックコポリマーである。

#### 【0055】

本発明のブロックコポリマーは、コアポリマー及び/または1つ以上（または、すべて）のフランкиングポリマー上にグラフトした別のポリマー鎖を有し得る。ブロックコポリマーにグラフトさせる好適なポリマー鎖の例には、シリコーン、及び（メタ）アクリレートエステル（例えば、（メタ）アクリル酸とC<sub>1</sub>-<sub>8</sub>直鎖もしくは分枝鎖アルコールのエス

50

テル）、（場合により、1つ以上のC<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>直鎖もしくは分枝鎖アルキル基で置換されていてもよい）ステレン及びその混合物のようなモノマーから誘導されるポリマーが含まれる。他の好適なポリマー鎖には、ポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールが含まれる。ブロックコポリマーにグラフトされ得るポリマー鎖は疎水性または親水性であり得、疎水性鎖、親水性鎖または親水性鎖／疎水性鎖混合物がブロックコポリマー上にグラフトされ得る。グラフトのための好適な疎水性及び親水性マクロマーは国際特許出願公開第95/06078号パンフレットに記載されている。

### 【0056】

#### A B A ブロックコポリマー

10

本発明で使用するための好ましいポリマーはA B A ブロックコポリマーである。本明細書中「A-B-A ブロックコポリマー」は、少なくとも2つの異なる組成を有し且つ各種構造の1つを有するポリマーであって、モノマーが単に統計的または無制御にポリマー構造中に組み込まれていないポリマーを指す。各AブロックからBブロックまでの転移は厳しく規定されてもよく、またはテーパー状であってもよい（すなわち、AブロックからBブロックまで組成が漸変していてもよい）。単一ブロックタイプポリマー構造中に2つ以上のモノマーが存在する場合もあるが、本発明ではいずれもブロックコポリマーと称する。幾つかの実施態様において、本発明のブロックコポリマーはランダムコポリマーの1つ以上のブロック（本明細書中、「R」ブロックと呼ぶ）と単一モノマーの1つ以上のブロックを含む。よって、ポリマーの構造はA-R-A、R-B-R、R-B-A、R-R'—R、A-R-B-AまたはA-R-B-R-A（ここで、R及びR'はモノマーA及びB、モノマーB及びCまたはそれ以上のモノマーのランダムブロックである）であり得る。更に、ランダムブロックは全ブロックコポリマーに対して組成またはサイズの点で異なり得る。幾つかの実施態様では、例えばランダムブロックはブロックコポリマーの質量の5～80重量%を占める。他の実施態様では、ランダムブロックRは用途に応じてブロックコポリマーのより多いまたはより少ない質量を占める。更に、ランダムブロックは、所望の指数（例えば、0.1～5の数）を有する指數関数かまたは対数関数の所望の傾斜を有する線状のアルゴリズムの様式でランダムブロックに亘って異なる1つのモノマーから他のモノマー（例えば、A:B）の組成勾配を有し得る。前記ランダムブロックは他のラジカル重合及びその組成中に存在する同一の運動効果（例えば、組成ドリフト）を受け得、サイズは前記運動（例えば、マルコフ運動）により影響され得る。本明細書中にリストされているモノマーはいずれも本発明のブロックコポリマー中に使用し得る。

20

### 【0057】

本発明のブロックコポリマーの範囲内の「ブロック」は通常約5個以上の單一タイプのモノマーから構成されている（ランダムブロックは上記したように組成及び／または重量%により規定される）。好ましい実施態様において、1つのブロック内のモノマーの数は約10個以上、約15個以上、約20個以上または約50個以上であり得る。各ブロックは所望の構造を有し得、よって各ブロックは線状、分枝状（短いまたは長い分枝）、星状（3個以上の腕）等であり得る。他の構造は本明細書の記載から当業者には自明である。

30

### 【0058】

1つの実施態様において、ブロックコポリマーはリビング重合反応物に対して別のモノマーまたはモノマー混合物を逐次付加することにより構築される。別の実施態様では、予め構築した官能化ブロック（例えば、テレケリックオリゴマーまたはポリマー）をフリーラジカル重合混合物に付加するとブロックコポリマーが生ずる（例えば、重合混合物はコントロールされているかまたはリビングであり得る）。理想的には、各ブロックの成長は高変換率で生じる。変換率はポリマーのモノマーシグナルへの統合を介してNMRにより測定される。変換率はポリマーのモノマーピークへの統合を介してサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によっても測定され得る。UV検出の場合、ポリマー応答因子は各ポリマー／モノマー重合混合物について測定しなければならない。典型的な変換率は各ブロックにつき50～100%、より具体的には約60～約90%の範囲であり得る。中間変換

40

50

により、重合及びモノマー付加の相対速度に応じて2つ以上のホモポリマーブロックを離すランダムコポリマーブロックを有するブロックコポリマーが誘導され得る。高い変換率で、ランダムブロックのサイズは相分離、熱挙動や機械的モジュラスのようなポリマー特性に影響を与えるにくいほど十分に小さい。この事実は、生じるポリマーの性能特性に目に見えるほどの悪影響を与えることなく多くの用途に対して重合時間を改善するために指數的に外挿され得る。これは、例えば重合物を室温まで冷却したり、または酸、塩基、酸化剤、還元剤、ラジカル源、スカベンジャー等を導入することによりコントロール剤を中和することにより所望レベルの変換率（例えば、>80%）が達成されたときに重合物のリビング性を意識的に抑止または停止することにより達成される。ラジカルコントロール剤の非存在下では、重合は残存するモノマーが消費されるまで（通常できるだけ高い反応率で）制御されずに継続する。

10

## 【0059】

本発明のブロックコポリマーの存在は当業界で公知の方法により調べられる。例えば、当業者はブロックコポリマーを核磁気共鳴（NMR）により調べ得る。当業者は第1モノマーのリビング重合物を鎖延長するために第2モノマーを付加すると分子量の測定値が上昇することも理解している。ブロックコポリマーの構造は、（X線回折により測定される）長距離規則度、顕微鏡及び／または複屈折測定を含めたミクロ相の分離の観察により示唆され得る。ブロックコポリマーの存在を調べる他の方法には、機械的特性（例えば、ソフト／ハード／ソフトブロックコポリマーの弾性率）の測定、熱分析及びクロマトグラフィー（例えば、ホモポリマーの不在）が含まれる。

20

## 【0060】

吸光度（色及び透明度）のような光学的特性を測定すると、ポリマーエマルションの相形態及びミクロ構造に関する情報が得られる。例えば、複屈折の測定はハード／ソフトブロックコポリマー中のミクロ相分離から生ずる光学的異方性の存在を示し得る。同様に、アニーニングしたポリマーフィルムの光学顕微鏡写真中の鋭角なカラー輪郭は秩序ミクロ相が分離したブロックコポリマー構造の存在を示し得る。

30

## 【0061】

十分に高い分子量を有するブロックコポリマーが顕微鏡レベルで相分離すると、通常主として1つまたは他のポリマーからなる周期的に整列したミクロドメインが形成される。これらはラメラ、円筒状、球状及び他により複雑な形態をとり得、ドメインのサイズ及び周期は通常10～100nmである。このようなミクロ相分離は、電子顕微鏡、X線または中性子散乱または反射率、光学異方性の測定またはレオロジー測定を含めた各種方法で検出され得る。周期的ミクロ構造の不在は低い分子量、各ブロックの広い分子量分布、弱い分子間相互作用、またはミクロ相分離のために不十分な時間及び遅い運動に起因すると見られるように必ずしもブロックコポリマーが合成された証拠になるとは限らない。しかしながら、10～100nm規模での周期的ミクロ構造の存在は本発明に従うブロックコポリマーの形成に関する非常に注目すべき証拠と見做される。しかしながら、周期的ミクロ構造は本発明の組成物に使用し得るコポリマーの必須要件ではない。

## 【0062】

ブロックコポリマーが、フィルム厚さがミクロ構造周期の整数または半整数倍数に限定されたテラス状フィルム（terraced film）を形成することは公知である。これは、1つまたは他のブロックと基質及び／または自由表面との優先的相互作用によりフィルム表面に平行なミクロドメインの層が生ずるために起こる（例えば、G. Coulon, D. Ausserre及びT. P. Russell, J. Phys. (Paris), 51, 777 (1980)；及びT. P. Russell, G. Coulon, V. R. Delaine及びD. C. Miller, Macromolecules, 22, 4600-6 (1989) 参照）。（シリコンウェハのような反射性基板上で）反射顕微鏡写真で観察したとき、テラス構造はそれ自体一連の分離した明瞭なカラーとその間の鋭角な境界を示す。カラーはフィルムの上面及び下面から反射した光の干渉の結果であり、これは局部のフィルム厚さ（「ニュートンリング」）に依存する。テラス構造が生じない場合

40

50

には、カラーが1つのカラーから他のカラーに連続的にブレンドする。

#### 【0063】

ブロックコポリマー内に化学的に均質な配列が存在すると、ミクロ相分離として公知の相転移が生ずる。化学的に区別されるモノマー間のエネルギー的に好ましくない相互作用によりブロックは空間的に区別されるドメインに分離される。ブロックは相互に共有結合しているので、これらのドメインはポリマーそれ自体の寸法とサイズの点で匹敵する。前記ドメインの存在により材料の物理的特性が変化し、生じた複合材料に各ブロックの化学的・物理的特性の多くを与える。

#### 【0064】

##### 重合方法

本発明のブロックコポリマーを合成するために慣用方法が使用され得るが、リビングフリーラジカル重合方法が好ましい重合方法である。前記重合方法は文献、例えば「フリーラジカル方法による特注ポリマー (Tailored polymers by free radical processes)」, E. Rizzardoら, Macromol. Symp., 143 (1999) (世界ポリマー会議 第37回マクロ分子に関する国際シンポジウム (World Polymer Congress, 37th International Symposium on Macromolecules, 1998)), 291-307, ISSN: 102-1360: 原子転移ラジカル重合及び制御ラジカル重合 (Atom transfer radical polymerization and controlled radical polymerization), Z. Zhangら, Gaofenzi Tongabo, (3) 138-144 (1999); K. Matyjaszewski, 「各種制御／リビングラジカル重合の分類及び比較 (Classification and comparison of various controlled / "living" radical polymerizations)」, 1999年8月22~26日にニューオリンズで開催された218回ACS国際会議 (218th ACS National Meeting) の抄録, Poly-042に記載されている。

#### 【0065】

原則として、ニトロキシドラジカル制御原子転移ラジカル重合方法 (ARRP) 、可逆付加断片化連鎖移動 (RAFT) 及び触媒連鎖移動 (VVT) のような任意の「リビング」フリーラジカル重合方法を使用することができる。本発明のブロックコポリマーのため的好ましい重合ルートはニトロキシド媒介方法である。すなわち、十分に規定されたABAブロックコポリマーを製造するためにビス-ニトロキシド開始剤を使用し得る。この方法は2ステップを含む。第1ステップでは、規定された長さを有するコアポリマーをコアポリマーの「中心」でビス-ニトロキシド開始剤を用いて合成する。これは、モノマーまたはモノマー混合物をビス-ニトロキシド開始剤を用いてリビング重合することを含む。この第1ステップが終了したら、コアポリマーを場合により精製するかまたは精製せずに使用する。第2ステップは、同一のリビング重合方法を用いて1つもしくは複数のフランギングポリマーのモノマーを導入することを含む。重合方法はゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 、NMR及び粘度測定により正確にモニターされ得る。高変換率が達成されたなら重合を停止することが好ましい。

#### 【0066】

本発明で使用されるポリマーを製造する際に使用するのに適したリビングフリーラジカル重合方法には、例えはニトロキシド媒介方法に関してはHawkerら、「リビングフリーラジカル重合のための万能アルコキシアミンの開発 (Development of a Universal Alkoxyamine for 'Living' Free Radical Polymerizations)」, J. Am. Chem. Soc., 121 (16), 3904-3920 (1999) に記載されている方法、並びにいずれも援用により本明細書に含まれるとする2000年3月8日出願の米国特許出願第09/520, 583号明細書及び対応の国際特許出願第PCT/US00/06176号明細書

10

20

30

40

50

に記載されている方法が含まれる。

#### 【0067】

好適な重合反応には、例えば下記する出発物質の比、温度、圧力、雰囲気及び反応時間が含まれる。重合温度は典型的には約80～約130℃、より好ましくは約95～約130℃、更に好ましくは約120～約130℃である。雰囲気はコントロールされ得、窒素やアルゴンのような不活性雰囲気が好ましい。ポリマーの分子量は制御フリーラジカル重合技術を用いたりモノマー対開始剤の比を調節することによりコントロールされ得る。通常、モノマー対開始剤の比は約200～約800である。ニトロキシドラジカル制御重合法では、コントロール剤対開始剤の比は約1～約10モル%の範囲であり得、この範囲が好ましい。重合はバルク中でまたはジグリムのような好適な溶媒中で実施され得る。重合反応時間は約0.5～約72時間、好ましくは約1～約24時間、より好ましくは約2～約12時間の範囲であり得る。

10

#### 【0068】

本発明で使用されるポリマーをリビングフリーラジカル方法により製造することが好ましい。

#### 【0069】

##### 本発明の組成物

本発明の組成物は、好ましくはヘアケア組成物、特にヘアスプレー組成物に処方され、またムース、ジェル、ローション、トニック、スプレー、シャンプー、コンディショナー、リンス、ハンドローション、ボディローション、フェーシャルモイスチャライザー、サンスクリーン、にきび防止剤、外用鎮痛薬、マスカラ等を含めた各種タイプの製品に処方され得る。本発明の組成物は化粧品上許容され得る希釈剤または担体を含む。組成物は好ましくはヒト毛髪をスタイリングする際に使用され、組成物をそのまま包装し、ラベルを付けることがより好ましい。

20

#### 【0070】

好ましくは、本発明の組成物は0.01～30重量%、より好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.1～5重量%のポリマーを含む。本発明の組成物は、場合によりフレグランスまたはパフューム及び／または1つ以上の下記する任意追加成分を含み得る。

30

#### 【0071】

前記製品を処方するのに必要な担体及び追加成分は製品のタイプによって異なり、当業者は定法により選択し得る。前記担体及び追加成分の幾つかを以下に示す。

#### 【0072】

##### 担体

本発明のヘアケア組成物は、毛髪に適用するのに適した担体または担体混合物を含み得る。前記担体は組成物の約0.5～約99.5重量%、好ましくは約5.0～約99.5重量%、より好ましくは約10.0～約98.0重量%の量で存在する。本明細書中、「毛髪に適用するのに適した」とは、担体が毛髪の美観にダメージを与えたり悪影響を及ぼすことなく、またその下の皮膚を刺激することがないことを意味する。

40

#### 【0073】

本発明のヘアケア組成物で使用するのに適した担体には、例えばヘアスプレー、ムース、トニック、ジェル、シャンプー、コンディショナー及びリンスの組成物中に使用されているものが含まれる。適当な担体は使用する特定の熱可塑性エラストマーに応じて選択され、処方される製品は該製品を適用する表面に残るタイプ（例えば、ヘアスプレー、ムース、トニックまたはジェル）かまたは使用後洗い流すタイプ（例えば、シャンプー、コンディショナー、リンス）である。

#### 【0074】

本発明で使用される担体には、ヘアケア組成物中に慣用されている多種類の成分が含まれ得る。前記担体は、使用する特定の熱可塑性エラストマーを溶解または分散させるための溶媒を含み得、水、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルコール、低級アルキルアセテート及びその混合物が好ま

50

しい。担体は多種類の追加成分、例えばアセトン、炭化水素（例えば、イソブタン、ヘキサン、デセン）、ハロゲン化炭化水素（例えば、フレオン）及び揮発性シリコーン（例えば、シクロメチコーン）をも含み得る。

#### 【0075】

ヘアケア組成物がヘアスプレー、トニック、ジェルまたはムースの場合の好ましい溶媒には水、エタノール、揮発性シリコーン誘導体及びその混合物が含まれる。前記混合物中に使用される溶媒は相互に混和性であっても非混和性であってもよい。ムース及びエアゾールヘアスプレーは物質を泡状物（ムースの場合）または細かい均質霧（エアゾールヘアスプレーの場合）としてデリバリーするために慣用の噴射剤をも使用し得る。好適な噴射剤の例には、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジフルオロエタン、ジメチルエーテル、プロパン、n-ブタンまたはイソブタンのような物質が含まれる。低粘度を有するトニックまたはヘアスプレー製品は乳化剤をも使用し得る。好適な乳化剤の例には、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤またはその混合物が含まれる。乳化剤を使用する場合には乳化剤を組成物の全重量に基づいて約0.01～約7.5重量%の量で存在させるのが好ましい。噴射剤の量は所望通りに調整可能であるが、通常ムース組成物の場合には全重量に基づいて約3～約30重量%、エアゾールヘアスプレー組成物の場合には全重量に基づいて約15～約50重量%である。

10

#### 【0076】

適当なスプレー容器は当業界で公知であり、慣用されている非エアゾールポンプスプレー、すなわち「アトマイザー」、上記した噴射剤を含むエアゾール容器またはカン、及び噴射剤として圧縮空気を含むポンプエアゾール容器が含まれる。

20

#### 【0077】

ヘアケア組成物がコンディショナー及びリンスの場合、担体には多種類のコンディショニング物質が含まれ得る。ヘアケア組成物がシャンプーの場合の担体の例には界面活性剤、懸濁剤及び増粘剤が含まれ得る。ヘアスタイリングクリームまたはジェルも通常0.01～10重量%の量で構造化剤または増粘剤を含む。

#### 【0078】

担体は広範囲の形態をとり得る。例えば、水中油型、油中水型、水中油中水型やシリコーン中水中油型エマルションを含めたエマルション担体が本発明において有用である。前記エマルションは、例えば約100～約200,000cpsのような広範囲の粘度を有し得る。前記エマルションはまた、機械ポンプ式容器または慣用の噴射剤を用いる加圧式エアゾール容器を用いて霧の形態でデリバリーされ得る。前記担体はムースの形態でもデリバリーされ得る。他の好適な外用担体には、油、アルコールやシリコーン（例えば、鉱油、エタノール、イソプロパノール、ジメチコーン、シクロメチコーン等）のような無水液体溶媒、水系単相液体溶媒（例えば、ヒドローアルコール溶媒系）、前記無水系及び水系単相溶媒の増粘物（例えば、適当なガム、樹脂、ワックス、ポリマー、塩等を添加して固体または半固体を形成するように溶媒の粘度が増加しているもの）が含まれ得る。

30

#### 【0079】

##### 追加成分

本発明の化粧品及びパーソナルケア組成物には各種の追加成分を使用することができる。その例の1つには、ヘアスプレー、ジェルやムースのようなヘアスタイリング組成物用のヘアスタイリングポリマーが含まれる。このヘアスタイリングポリマーは公知であり、ポリマーをカチオン性、アニオン性、両性またはノニオン性とする部分を含む多くのポリマーが市販されている。前記ポリマーは合成物でも天然物でもよい。

40

#### 【0080】

ポリマーの量は組成物の全重量に基づいて0.5～10重量%、好ましくは0.75～6重量%の範囲であり得る。

#### 【0081】

アニオン性ヘアスタイリングポリマーの例は、  
酢酸ビニルとクロトン酸とのコポリマー；

50

酢酸ビニルとクロトン酸と $\alpha$ 分枝状飽和脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル（例えば、ネオデカン酸ビニル）とのターポリマー；

炭素数1～4の飽和アルコール（例えば、エタノールまたはブタノール）で50%エステル化されているメチルビニルエーテルと無水マレイン酸との約1：1のモル比のコポリマー；

アニオンラジカル含有部分としてのアクリル酸またはメタクリル酸と他のモノマー（例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ラウリルやアクリル酸ベヘニルのようなアクリル酸またはメタクリル酸と1つ以上の炭素数1～22の飽和アルコールのエステル；メタクリル酸ヒドロキシプロピルやアクリル酸ヒドロキシエチルのようなアクリル酸またはメタクリル酸と炭素数1～6のグリコールのエステル；スチレン；ビニルカプロラクタム；酢酸ビニル；アクリルアミド；メタクリルアミド、t-ブチルアクリルアミドやn-オクチルアクリルアミドのような炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリルアミド及びメタクリルアミド；及び他の相容性不飽和モノマー）とのアクリルコポリマー

である。

#### 【0082】

前記ポリマーは、ポリジメチルシロキサンのようなグラフト化シリコーンをも含み得る。

#### 【0083】

好適なアニオン性ヘアスタイリングポリマーの具体例は、National Starchから入手可能なRESYN（登録商標）28-2930（酢酸ビニル／クロトン酸／ネオデカン酸ビニルコポリマー）、BASFから入手可能なULTRAHOLD（登録商標）8（CTFA名 アクリレート／アクリルアミドコポリマー）、ISP Corporationから入手可能なGANTREZ（登録商標）ESシリーズ（メチルビニルエーテル／無水マレイン酸のエステル化コポリマー）である。

#### 【0084】

他の好適なアニオン性ヘアスタイリングポリマーにはカルボキシル化ポリウレタンが含まれる。カルボキシル化ポリウレタン樹脂はペンドントカルボキシル基を有する線状ヒドロキシ末端コポリマーである。この樹脂の少なくとも1端がエトキシ化及び／またはプロポキシ化されていてもよい。カルボキシル基はカルボン酸基、または炭素数1～3のアルキル部分を含むエステル基であり得る。カルボキシル化ポリウレタン樹脂は、CTFAでPVP／ポリカルバミルポリグリコールエステルと呼称されるポリビニルピロリドンとポリウレタンとのコポリマーであり得る。好適なカルボキシル化ポリウレタン樹脂は欧州特許出願公開第0619111号明細書及び米国特許第5,000,955号明細書に記載されている。他の好適な親水性ポリウレタンは米国特許第3,822,238号明細書、同第4,156,066号明細書、同第4,156,067号明細書、同第4,255,550号明細書及び同第4,743,673号明細書に記載されている。

#### 【0085】

t-ブチルアミノエチルメタクリレートのようなモノマーに由来するカチオン性基及びアクリル酸やメタクリル酸のようなモノマーに由来するカルボキシル基を含み得る両性ヘアスタイリングポリマーも本発明で使用することができる。両性ヘアスタイリングポリマーの1つの具体例は、National Starch and Chemical Corporationから販売されているAmphomer（登録商標）（オクチルアクリルアミド／アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー）である。

#### 【0086】

ノニオン性ヘアスタイリングポリマーの例は、N-ビニルピロリドンのホモポリマー及びN-ビニルピロリドンと相容性ノニオン性モノマー（例えば、酢酸ビニル）とのコポリマーである。異なる重量平均分子量を有するN-ビニルピロリドン含有ノニオン性ポリマーがISP Corporationから市販されている。その具体例は、PVP-K-9

0の名称で販売されている平均分子量が約630,000のN-ビニルピロリドンのホモポリマー及びPVP-K-120の名称で販売されている平均分子量が約1,000,000のN-ビニルピロリドンのホモポリマーである。

#### 【0087】

他の好適なノニオン性ヘアスタイリングポリマーは架橋シリコーン樹脂またはガムである。その具体例には、欧州特許出願公開第0240350号明細書に記載されているような硬質シリコーンポリマー及び国際特許出願公開第96/31188号パンフレットに記載されているような架橋シリコーンガムが含まれる。

#### 【0088】

カチオン性ヘアスタイリングポリマーの例は、アミノ官能性アクリレートモノマー（例えば、低級アルキルアミノアルキルアクリレート）またはメタクリレートモノマー（例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート）と相容性モノマー（例えば、N-ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、メチルメタクリレートやエチルメタクリレートのようなアルキルメタクリレート、エチルアクリレートやn-ブチルアクリレートのようなアルキルアクリレート）とのコポリマーである。10

#### 【0089】

好適なカチオン性ポリマーの具体例は、ISP CorporationからCopolymer 845、Copolymer 937及びCopolymer 958として入手可能なN-ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー；ISP CorporationからStyleze（登録商標）CC10として入手可能なN-ビニルピロリドンとジメチルアミノプロピルアクリルアミドまたはメタクリルアミドとのコポリマー；N-ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー；ビニルカプロラクタムとN-ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー；Polyquaternium-4（ジアリルジモニウムクロリドとヒドロキシエチルセルロースとのコポリマー）；ISPからGafquat（登録商標）734、755及び755Nとして、BASFからLuviquat（登録商標）PQ11として入手可能な（ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマーを硫酸ジエチルと反応させて形成される）Polyquaternium-11；BASFからLuviquat（登録商標）FC 370、FC 550、FC 905及びHM-552として入手可能な（メチルビニルイミダゾリウムクロリドとビニルピロリドンから形成される）Polyquaternium-16；BASFからLuviquat（登録商標）Holdとして入手可能な（ビニルカプロラクタム及びビニルピロリドンをメチルビニルイミダゾリウムメトスルフェートと反応させて製造される）Polyquaternium-46である。20

#### 【0090】

好適な天然由来のポリマーの例には、セラック、アルギネット、ゼラチン、ペクチン、セルロース誘導体及びキトサン、またはその塩及び誘導体が含まれる。市販品の例には、American Chemical Kytamer（登録商標）及びNational Starch製Amaze（登録商標）が含まれる。30

#### 【0091】

国際特許出願公開第93/03703号パンフレットに記載されているイオン性ポリマー、国際特許出願公開第93/23446号パンフレットに記載されているポリシロキサングラフト化ポリマー、国際特許出願公開第95/00106号パンフレット及び同第95/32703号パンフレットに記載されているシリコーン含有ポリカルボン酸コポリマー、国際特許出願公開第95/01383号パンフレット、同第95/06078号パンフレット、同第95/06079号パンフレット及び同第95/01384号パンフレットに記載されている熱可塑性エラストマーコポリマー、国際特許出願公開第95/04518号パンフレット及または同第95/05800号パンフレットに記載されているシリコーングラフト化接着ポリマー、国際特許出願公開第96/21417号パンフレットに教示されているシリコーンマクログラフト化コポリマー、国際特許出願公開第96/32940

18号パンフレットのシリコーンマクロマー、国際特許出願公開第98/48770号パンフレット、同第98/48771号パンフレット、同第98/48772号パンフレットまたは同第98/48776号パンフレットの接着ポリマー、国際特許出願公開第98/51261号パンフレットに記載されているグラフトコポリマー及び国際特許出願公開第98/51755号パンフレットに記載されているグラフト化コポリマーも本発明の組成物中の任意成分として使用するのに適している。

## 【0092】

上記したポリマーの或るものでは、溶解性／分散性を高めるために数個の酸性基を中和する必要がある場合がある。適當な中和剤の例には、2-アミノ-2-メチル-1, 3-ブロバンジオール(AMPD)、2-アミノ-2-エチル-1, 3-ブロバンジオール(AEPD)、2-アミノ-2-メチル-1-ブロパノール(AMP)、2-アミノ-1-ブタノール(AB)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、モノイソプロパノールアミン(MIPA)、ジイソブロパノールアミン(DIPA)、トリイソブロパノールアミン(TIPA)及びジメチルステアラミン(DMS)が含まれる。米国特許第4, 874, 604号明細書に記載されているように、ステアラミドプロピルジメチルアミンやラウラミドプロピルジメチルアミンのような長鎖アミン中和剤も使用し得る。また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムやホウ砂のような無機中和剤も好適である。前記中和剤の混合物を使用してもよい。中和剤の量は全組成物の約0.001～約10重量%の範囲である。

## 【0093】

日焼け止め剤、例えば2-エチルヘキシルp-メトキシシンナメート、2-エチルヘキシルN, N-ジメチル-p-アミノベンゾエート、p-アミノ安息香酸、2-フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸、オクトクリレン、オキシベンゾン、ホモメンチルサリチレート、オクチルサリチレート、4, 4'-メトキシ-t-ブチルジベンゾイルメタン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、3-ベンジリデンカンファー、3-(4-メチルベンジリデン)カンファー、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、酸化鉄及びその混合物；

ふけ防止活性成分、例えば亜鉛ピリチオン、ピロクトンオラミン、二硫化セレン、硫黄、コールタール等；

ヘアコンディショニング剤、例えば炭化水素、シリコーンフルイド及びカチオン性物質。前記炭化水素は直鎖でも分枝鎖でもよく、約10～約16個、好ましくは約12～約16個の炭素原子を含み得る。好適な炭化水素の例はデカン、ドデカン、テトラデカン、トリデカン及びその混合物である。本発明で有用な好適なシリコーンコンディショニング剤の例には、環状または線状ポリジメチルシロキサン、フェニル及びアルキルフェニルシリコーン、及びシリコーンコポリオールが含まれ得る。本発明で有用なカチオン性コンディショニング剤には、第4級アンモニウム塩または脂肪アミンの塩が含まれ得る；

ヘアシャンプー及びコンディショナー組成物用界面活性剤。シャンプー用の好ましい量は組成物の全重量に基づいて約10～約30重量%、好ましくは12～約25重量%である。コンディショナー用の好ましい量は組成物の全重量に基づいて約0.2～約3重量%である。本発明の組成物中に使用される界面活性剤には、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、双イオン性及び両性界面活性剤が含まれ得る；

ヘアシャンプー及びコンディショナー組成物用カルボン酸ポリマー増粘剤。前記架橋ポリマーはアクリル酸、置換アクリル酸、及び前記アクリル酸及び置換アクリル酸の塩及びエステルから誘導される1つ以上のモノマーを含み、架橋剤は2個以上の炭素-炭素二重結合を含み、多価アルコールから誘導される。本発明で使用されるカルボン酸ポリマー増粘剤の例は、カルボマー、アクリレート/C<sub>10</sub>-<sub>30</sub>アルキルアクリレート架橋ポリマー及びその混合物からなる群から選択される。本発明の組成物は、組成物の全重量に基づいて約0.025～約1重量%、より好ましくは約0.05～約0.75重量%、最も好ましくは約0.10～約0.50重量%のカルボン酸ポリマー増粘剤を含み得る；

本発明の組成物の各種担体成分を乳化するための乳化剤。好適な乳化剤には、ポリエチレ

10

20

30

40

50

シグリコール20ソルビタンモノラウレート(ポリソルベート20)、ポリエチレングリコール5大豆ステロール、Steareth-20、Ceteareth-20、PPG-2メチルグルコースエーテルジステアレート、Ceteah-10、ポリソルベート80、セチルホスフェート、カリウムセチルホスフェート、ジエタノールアミンセチルホスフェート、ポリソルベート60、グリセリルステアレート、PEG-100ステアレート及びその混合物が含まれる。乳化剤は単独で、または2つ以上の混合物として使用可能であり、組成物の全重量に基づいて約0.1～約10重量%、より好ましくは約1～約7重量%、最も好ましくは約1～約5重量%含み得る；

ビタミン類及びその混合物、例えばアスコルビン酸、ビタミンE、トコフェリルアセテート、レチノイン酸、レチノール、レチノイド等；

カチオン性ポリマー、例えばRhöne-PoulencからJaguar(登録商標)シリーズとして入手可能なグアヒドロキシプロピルトリモニウムクロリドやヒドロキシプロピルグアヒドロキシプロピルトリモニウムクロリドのようなカチオン性グアガム誘導体；

保存剤、酸化防止剤、キレート剤及び金属イオン封鎖剤；並びにフレグランス、着色剤、毛髪栄養素及び精油のような美容成分；が含まれる。

#### 【0094】

本発明は、上記スタイリング組成物を毛髪に対して適用することによるヘアスタイリング方法をも包含する。

#### 【0095】

本発明の好ましい実施態様を下記非限定的実施例により説明する。特記しない限り、%はすべて全重量に対する重量基準である。

#### 【0096】

##### (実施例)

##### 合成及び特性決定

ポリマーの合成及び特性決定は下記の一般的方法に従って実施した。

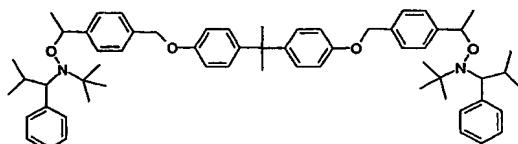
#### 【0097】

##### 合成

##### 1. ビス-開始剤

#### 【0098】

#### 【化1】

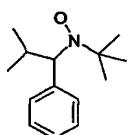


#### 【0099】

##### 2. 遊離ニトロキシド

#### 【0100】

#### 【化2】



#### 【0101】

##### 3. 中間ブロック(Bブロック)用モノマー

#### 【0102】

10

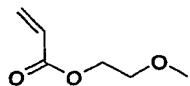
20

30

40

50

## 【化3】



2-メトキシエチルアクリレート (MEA)

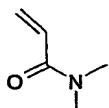
## 【0103】

4. 末端ブロック (Aブロック) 用モノマー

## 【0104】

10

## 【化4】



N,N-ジメチルアクリラミド (DMA)

## 【0105】

5. 中間ブロック (Bブロック) の製造

20

アルゴン下、200ml容量のフラスコにおいてビス開始剤 (0.5557g, 0.6147ミリモル)、MEA (40.00g, 307.36ミリモル) 及び遊離ニトロキシド (2.70mg, 0.0123ミリモル) を混合し、激しく攪拌しながら125°Cで5時間加熱した後、室温に冷却した。<sup>1</sup>H-NMRにより測定した変換率は77%であった。反応混合物をアセトン (60ml) に溶解し、ヘキサン (600ml) 中に沈殿させた。ポリマーを集め、真空下45°Cで乾燥して、透明な粘性液体 (30.08g)を得た。

## 【0106】

6. トリブロックコポリマー (ABA) の製造

30

アルゴン下、250ml容量のフラスコにおいて中間ブロックポリマー (30.08g)、ジグリム (30g)、DMA (38.20g) 及び遊離ニトロキシド (2.70ml, デジグリム溶液中1mlあたり2.0mg) を混合した。混合物を攪拌し、125°Cで4時間加熱した後、室温に冷却した。混合物をアセトン (10ml) に溶解し、ヘキサン (600ml) 中に沈殿させた。沈殿手順をもう1回繰り返した。トリブロックコポリマーを集め、真空下で乾燥した (50g)。

## 【0107】

上記重合方法から、結合原子がAブロックとBブロックの間に存在し得ることは当業者に自明である。前記結合原子は通常使用する特定の重合メカニズムにより生ずる。結合原子の存在は必ずしも本発明のブロックコポリマーの特性に影響を及ぼさず、結合原子を含むポリマーはたとえA-B-A、A-R-A等のような式を使用してもブロックコポリマーの定義から排除されるとは解されない。

## 【0108】

40

特性決定結合強度の測定方法

スタイリングポリマーによりもたらされる保持レベルの指標として、またスタイリングポリマーが毛髪に付着しているか否かを評価するために、該ポリマーと1本の纖維間の結合強度を自動結合強度キットを用いて測定する。この方法は、自動結合強度キットをポリマーと2本の垂直に交差した毛髪纖維間の結合を破壊する力 (g) を測定するために使用するという原則に基づいている。これは、Diastron (英国アンドーバーに所在) が設計したものであり、ヘアスタイリング業界で広く使用されている。

## 【0109】

(装置)

50

Series MTTWin コントロールソフトウェアによりコントロールされる Lacquer 試料回転ラックを取り付けた Diastron モデル 600 (英国アンドーバーに所在の Diastron Ltd より供給)。

## 【0110】

(手順)

## a) 毛髪繊維の作成

(英國サンドハーストに所在の Hugo Royer から供給された) 最大及び最小直径が 60 ~ 80 ミクロンのスペイン人毛髪をまずエーテル中に 1 分間沈めて洗浄する。次いで、基本シャンプー (16% SLES2EO) で洗浄し、25°C / 50% RH の条件で 12 時間まっすぐに風乾する。

10

## 【0111】

## b) スタイリングポリマー溶液の調製

55% 水 / 45% エタノール混合物中に試験スタイリングポリマーを含む 3% 濃度溶液を作る。

## 【0112】

## c) Diastron コントロールソフトウェアパラメーター

MTTWin コントロールパネル (Lacquer Testing Routine) 内の試験パラメーターの値を次のように設定する:

伸び率 (%) = 100

速度 (mm/分) = 10

20

最大圧 (gmf) = 200

ゲージ圧 (gmf) = 2

許容破壊検出 = 20

回転ラック設定 = 25 試料、

1 でスタート (Analysis Break 検出 = 5)。

## 【0113】

## d) プロトコル

1. α-シアノアクリレート接着剤 (例えば、Cyanolit (商標)) を用いて取り付けたアルミニウムブロック上に交差毛髪繊維を載置する。

30

2. 載置したアルミニウムブロックを Lacquer 試料回転ラック内のスロットに配置する。

3. Diastron けん縮装置及び載置ブロックを用いて、載置ブロックにより測定して 30 mm の間隔で 25 本の毛髪試料の各末端に黄銅フェルールを取り付ける。

4. けん縮試料が相互に垂直になるように載置した毛髪繊維を横断して前記試料を置く。

5. けん縮した毛髪繊維を、水平繊維との交差点の上及び回転ラックの中心に最も近い末端で鋭利な刃を用いて切断する。

6. (SGE International Pty Ltd. から供給された) 1 マイクロリッター注射器を用いて、試料スタイリングポリマーの 5% 固体溶液 1 マイクロリッターを繊維クロスオーバー中に堆積させる。

40

7. 所要の温度及び湿度条件、すなわち結合強度を測定する条件で 3 時間放置して乾燥させる。

8. 上記のように設定したパラメーターを用いて自動試験方法を実行する。

## 【0114】

## e) データの取り扱い

試料の回転ラックについて 25 個の別個の荷重変位プロットを記録する。結合により支持されるピーク荷重をそれぞれの試料で記録し、回転ラックについて平均荷重及び標準偏差を算出する。

## 【0115】

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 特性決定は、N, N-ジメチルホルムアミド ( 50

D M F ) 中で実施し、分子量はポリスチレン標準を用いて得た検量線を用いて算出する。中間ブロックからのトリブロックコポリマーの鎖延長が S E C データから明確に認められ得る。図 1 は、中間ブロックを重合した後及び中間ブロックに末端ブロックを付加した後の代表的コポリマーから得たデータを示す。最初、上記中間ブロックポリマーは 1 0 7 , 2 0 0 g / m l の分子量を有している。D M A で鎖延長後、生じたトリブロックコポリマーの分子量は 1 6 1 , 7 0 0 g / m l に上昇している（ポリスチレン標準に対して）。

#### 【 0 1 1 6 】

トリブロックコポリマーは C D C 1<sub>3</sub> 中<sup>1</sup> H - N M R によっても特性決定され得る。異なるブロック由来の信号が明らかに認められ得、これらの信号はトリブロックコポリマーの提案された化学構造と一致している。トリブロックコポリマーの組成（例えば、M E A / D M A のモル比）は、異なるブロック由来の信号の相対積分の比較により算出され得る。

10

#### 【 0 1 1 7 】

図 2 は、代表的な D M A - M E A - D M A のトリブロックコポリマーについての複素流動モジュラス (c o m p l e x r h e o l o g i c a l m o d u l u s) G \* の同相 (G') 成分及び違相 (G") 成分を周波数 ( $\omega$ ) の関数として示す。数平均ブロック分子量が 1 2 , 0 0 0 - 5 2 , 0 0 0 - 1 2 , 0 0 0 g / モルで D M A 含量が 3 8 モル% の D M A - M E A - D M A コポリマーの試料を 1 2 0 °C で直径 1 2 mm 、厚さ 0 . 8 mm の 2 つのディスクに成形した。これらのディスクを R h e o m e t r i c S c i e n t i f i c D M T A - I V 動的機械的熱的アナライザーの丸形剪断サンドイッチ試料取付け具中に置き、1 2 0 °C で 5 分間アニーリングしてから測定した。測定は 1 % のひずみ幅で 1 2 0 °C で実施した。高周波数では、応答は予想される通り同相または弾性寄与により支配される。同相から違相挙動への交差は約 2 0 0 H z で観察される。ポリマー挙動についての粘弹性モデルは分子緩和メカニズムの固有時間との交差に関連する。前記低周波数での交差は通常全分子の動きと関連している。この交差点以下では、ホモポリマーで予期した G' ( $\omega$ ) ~  $\omega^{-2}$  、 G" ( $\omega$ ) ~  $\omega^{-1}$  スケールと対照的に、G' ( $\omega$ ) 及び G" ( $\omega$ ) はほぼ  $\omega^{-0.75}$  である。第 2 の交差は分子凝集物の動きと関連するであろう約 0 . 8 H z で観察される。この第 2 の交差は通常ホモポリマーでは見られない。このスペクトルの全体の形は、類似の組成を有する他のブロックコポリマーで従来見られたものと似ている (Z h a o , J . , M a j u m d a r , B . , S c h u l z , M . F . , B a t e s , F . S . , A l m d a l , K . , M o r t e n s e n , K . , H a j d u k , D . A . , G r u n e r , S . M . , M a c r o m o l e u l e s , 2 9 , 1 2 0 4 - 1 2 1 5 (1 9 9 6 ) ; S c h u l z , M . F . , K h a n d p u r , A . K . , B a t e s , F . S . , A l m d a l , K . , M o r t e n s e n , K . , H a j d u k , D . A . , G r u n e r , S . M . , M o l e c u l e s , 2 9 , 2 8 5 7 - 2 8 6 7 (1 9 9 6 ) ) 。

20

#### 【 0 1 1 8 】

##### 弾性率の測定方法

弾性率 (E) は、相対湿度 5 0 % / 2 5 °C で 2 日間平衡後単純な張力配置で 1 0 H z 、 1 % の伸び、2 5 °C で測定した。ポリマー試料を 1 2 0 °C で成形して 1 . 2 4 mm 厚さのシートとした。このシートをトリミングして 9 . 5 × 1 0 mm の棒状物とし、これを R h e o m e t r i c S c i e n t i f i c D M T A - I V 動的機械的熱的アナライザーの 1 つの片持ち試料固定具に載せた。

30

#### 【 0 1 1 9 】

##### ポリマー溶解度の測定方法

ポリマーと水の相容性を簡単な可視化方法を用いて評価した。

40

#### 【 0 1 2 0 】

密封したガラス容器中の蒸留水 (1 0 0 m l ) にブロックコポリマー (1 g) を添加した。次いで、容器を 2 5 °C で激しく 1 5 分間攪拌し、内容物の透明度を観察し、記録した（観察 1）。次いで、容器を水浴に 1 時間置いた後 4 時間回転させることにより試料を 5 5 °C に加温した。次いで、内容物を 2 5 °C で 2 4 時間放置し、内容物を再び観察し、記録した（観察 2）。

50

## 【0121】

最初の攪拌（観察1）及び放置（観察2）後に混合物が明らかに同定可能な第2相を形成せず、内容物の外観が透明であるかまたは僅かに疊っているだけならばポリマーは可溶性と見做された。

## 【0122】

粘度の測定方法

粘度( $\eta$ )は、脱イオン水の粘度を1cpと仮定し、50容量%の水性エタノール溶液中5重量%ポリマーについて25°Cで細管粘度計を用いて推定した。

## 【0123】

分子量の測定方法

10

中間ブロックポリマーの数平均分子量( $M_n$ )は、重合方法はリビングであると仮定し、モノマー対開始剤の比及びNMRで測定したモノマーの変換率(通常約80%)から算出する。末端ブロックポリマーの $M_n$ は、DMAモル分率及び中間ポリマーの $M_n$ 値から算出する。DMAモル分率はNMRから求める。

## 【0124】

実施例1～12

以下、本発明で使用するのに適したポリマーを例示する。

## 【0125】

## 【表1】

実施例	配列	$M_n$ (Kg/モル)	DMA分率 (モル)	E (MPa)	$\eta$ (mPas)
1	DMA-MEA-DMA	7-52-7	0.21	6	7
2	DMA-MEA-DMA	12-52-12	0.32	1	9
3	DMA-MEA-DMA	22-52-22	0.45	7	11

\* DMA=ポリ(N,N-ジメチルアクリラミド)ブロック

MEA=ポリ((2-メトキシエチル)アクリレート)ブロック

## 【0126】

30

中間ブロックポリマーの数平均分子量( $M_n$ )は、重合方法がリビングであると仮定して、モノマー対開始剤の比及びNMRにより測定したモノマーの変換率(通常約80%)から算出する。末端ブロックポリマーの $M_n$ はDMAモル分率及び中間ブロックポリマーの $M_n$ 値から算出する。DMAモル分率はNMRにより調べる。2の分子量とDMAモル分率の矛盾は他の材料(1.2)に比してこの材料(1.3)の多分散度が高いことを反映しており、これは重合中分子量のコントロールが若干失われることを示す。

## 【0127】

弾性率(E)は50%相対湿度/25°Cで2日間平衡化した後10Hz、1%の伸び、25°C、単純な張力配置で測定した。粘度( $\eta$ )は、脱イオン水の粘度を1cpと仮定し、50容量%水性メタノール溶液中5重量%のポリマーについて25°Cで細管粘度計を用いて推定した。

40

## 【0128】

## 【表2】

実施例	配列	Mn (Kg/モル)	DMA 分率 (モル)	E (MPa)	$\eta$ (mPas)
4	DMA-MEA-DMA	46-52-46	0.70	338	11
5	DMA-MEA-DMA	97-52-97	0.83	192	18
6	DMA-MEA-DMA	122-52-122	0.86	281	19
7	DMA-MEA-DMA	5-52-5	0.21	<2	7
8	DMA-MEA-DMA	6-52-6	0.23	<2	6
9	DMA-MEA-DMA	9-52-9	0.32	32	13
10	DMA-MEA-DMA	14-52-14	0.41	44	7
11	DMA-MEA-DMA	15-52-15	0.43	46	8
12	DMA-MEA-DMA	18-52-18	0.47	50	8

10

20

## 【0129】

実施例1～6では、DMAの付加前にすべての非重合MEAを除去し、鎖に沿って移動するようにMEAからDMAの鋭角な転移を生じさせた。実施例7～12では、DMAの付加前に非重合MEAを除去しなかった。こうすると、(すべてのMEAが取り込まれるまで)MEAとDMAの共重合が生じ、その結果鎖の主鎖に沿ってMEAからDMAの幅広い転移が生じた。前記転移は溶解性及び機械的特性に悪影響を与える恐れがあり、広い転移を有するポリマーは製造するのにコストがかからないので有利であり得る。

## 【0130】

数平均分子量は上記したように算出した。

## 【0131】

実施例13～36

更に、DMA-MEA-DMAブロックコポリマーを例示する。

## 【0132】

## 【表3】

実施例	ポリマー特性 ABAブロック Mw A Mw B 総Mw	A分率 (%)	結合強度 @25°C 5% sol. 55VOC (g)			可溶性	粘度 (mPas)
			30%	50%	60%*		
13	DMA-MEA	15	103	133	21	3.3	6
14	DMA-MEA	15	103	133	32	14.3	1
15	DMA-MEA	25	103	153	45	40	9
16	DMA-MEA	13	52	78	21	4.7	11
17	DMA-MEA	14	52	80	23		2
18	DMA-MEA	18	52	88	32		7
19	DMA-MEA	24	52	100	41		13
20	DMA-MEA	27	52	106	43		13
21	DMA-MEA	28	52	108	47	35	44
22	DMA-MEA	3.5	30.5	37.5	23		7
23	DMA-MEA	6.5	30.5	43.5	36		46
24	DMA-MEA	6.5	30.5	43.5	36		8
25	DMA-MEA	10	30.5	50.5	46	53.4	50
26	DMA-MEA	13	30.5	56.5	53		8
27	DMA-MEA	17.5	30.5	65.5	60	38.3	2
28	DMA-MEA	26	30.5	82.5	69		6
29	DMA-MEA	27	30.5	84.5	70		45
30	DMA-MEA	33	30.5	96.5	74	36.8	8
31	DMA-MEA	17	50	84	47	65.2*	30
32	DMA-MEA	16	30	62	59	58.2*	27.1
33	DEA-MEA	28	44	100	57		345
34	DEA-MEA	11	44	66	34	12.5*	187
35	DEA-MEA	21	44	86	49	23.5*	8.6
36	DEA-MEA	53	44	150	71	33.4	35

\* 5% 溶液ではなく 3% 溶液

## 【0133】

本発明の幾つかのコポリマーの可溶性を上記した方法を用いて測定した。その結果を下表に示す。

## 【0134】

【表4】

実施例	DMA (%)	観察1	観察2
4	70	不透明	曇り
26	53	透明	透明
28	69	曇り	透明

このように、すべてのポリマーが水溶性であった。

## 【0135】

実施例37～45

以下、本発明の組成物を例示する。

## 【0136】

実施例で使用した材料を下表に示す。

【0137】

【表5】

材料	供給業者	機能
Silicone emulsion X2 1787	Dow Corning	コンディショニング剤
VOLPO CS 50	Croda Chemicals	界面活性剤
Sepicide LD	Seppic	保存料
Cremophor RH410	BASF	安定剤
Silicone DC 200/DC 24 S	Dow Corning	コンディショニング剤
Silwet L7602/L-720	Union Carbide	界面活性剤
CAP 40	Calor Gas	噴射剤
Carbopol 980	BF Goodrich	構造化剤
Jaguar HP-105	Rhodia	コンディショニング剤
Silicone Fluid 245	Dow Corning	コンディショニング剤

材料はいずれも商標名である。

10

エタノールはSD Alcohol 40-B(活性分92%)である。

【0138】

(実施例37)

20

スタイリングムースは以下のように処方する。

【0139】

【表6】

材料	製品中の量(w/w%)
Silicone emulsion X2 1787	1.2
実施例1~36のポリマー	1.5
VOLPO CS 50	0.3
Sepicide LD	0.4
Cremophor RH410	0.2
エタノール	7.5
CAP 40	8.0
パフューム	0.2
水	100まで

30

【0140】

(実施例38)

40

ヘアスプレーは以下のように処方する。

【0141】

【表7】

材料	製品中の量(w/w%)
実施例1～36のポリマー	3.0
Silicone DC 200	0.09
Silwet L7602	0.09
CAP 40	35.0
エタノール	60.0
パフューム	0.10
水	100まで

10

【0142】

(実施例39)

ポンプスプレーは以下のように処方する。

【0143】

【表8】

材料	製品中の量(w/w%)
エタノール	60.0
実施例1～36のポリマー	3.5
Silwet L-720	0.3
Silicone DC24S	0.15
フレグランス	0.3
水	100まで

20

【0144】

(実施例40)

スタイリングジェルは以下のように処方する。

【0145】

【表9】

材料	製品中の量(w/w%)
実施例1～36のポリマー	3.8
Carbopol 980	0.4
水	100まで
Sepicide LD	0.4
水酸化ナトリウム(8% 2M)	0.1
エタノール	10.0
Cremophor RH410	0.4
Jaguar HP-105	0.2
パフューム	0.15

30

40

【0146】

(実施例41)

55% v/o 噴射エアゾール組成物は以下のように処方する。

【0147】

【表10】

材料	製品中の量(w/w%)
実施例1～36のポリマー	3.75
Silicone Fluid 245	0.20
フレグランス	0.32
エタノール	19.53
ジメチルエーテル	35.00
安息香酸ナトリウム	0.26
シクロヘキシリアミン	0.21
水	100まで

10

## 【0148】

(実施例42)

55% v/o cヘアスプレー組成物は以下のように処方する。

## 【0149】

【表11】

材料	製品中の量(w/w%)
実施例1～36のポリマー	3.75
シクロペントナシロキサン (活性分99%)	0.15
ベンゾフェノン4	0.0001
フレグランス	0.25
エタノール	58.00
水	100まで

20

## 【0150】

(実施例43)

30

スタイリングムースは以下のように処方する。

## 【0151】

【表12】

材料	製品中の量(w/w%)
Silicone emulsion X2 1787	1.2
実施例1～36のポリマー	1.5
VOLPO CS 50	0.3
Sepicide LD	0.4
Cremophor RH410	0.2
CAP 40	8.0
パフューム	0.2
水	100まで

40

## 【0152】

(実施例44)

ポンプスプレーは以下のように処方する。

## 【0153】

【表13】

50

材料	製品中の量(w/w%)
実施例1～3のポリマー	3.5
Silwet L-720	0.3
Silicone DC24S	0.15
フレグランス	0.3
水	100まで

【0154】

10

(実施例4～5)

スタイリングジェルは以下のように処方する。

【0155】

20

【表14】

材料	製品中の量(w/w%)
実施例1～3のポリマー	3.8
Carbopol 980	0.4
水	100まで
Sepicide LD	0.4
水酸化ナトリウム(8% 2M)	0.1
Cremophor RH410	0.4
Jaguar HP-105	0.2
パフューム	0.15

【図面の簡単な説明】

【図1】

30

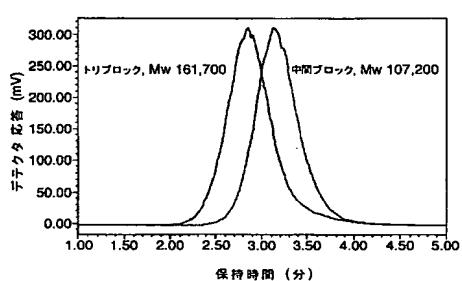
本発明の組成物中に使用され得るABAコポリマーの中間ブロックの重合後及び中間ブロックへの末端ブロックの付加後のSECトレースを示すプロットである。

【図2】

本発明の組成物中に使用され得るDMA-MEAコポリマーの複素流動モジュラスG\*の同相(G')成分及び違相(G")成分を周波数(ω)の関数として示す。

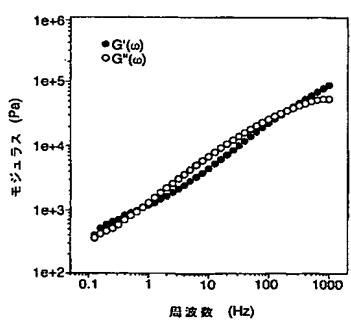
【図 1】

Fig.1.



【図 2】

Fig.2.





WO 02/28357

PCT/EP01/11304

1

**COSMETIC AND PERSONAL CARE COMPOSITIONS****Field of the Invention**

The present invention relates to cosmetic and personal care compositions, such as hair styling compositions, containing block copolymers, and to their use in the treatment of hair.

**Background and Prior Art**

Cosmetic and personal care compositions such as hair styling sprays, mousse, gels, shampoos and conditioners, frequently contain resins, gums and adhesive polymers to provide a variety of benefits, for example, film-forming ability, thickening, sensory properties and hair shaping and setting.

Polymers for use in such compositions are usually linear or graft homo- or co-polymers which contain various monomers in an alternating, random manner.

Graft copolymers are known for use as film-forming polymers in hair care and other personal care compositions. These graft copolymers typically comprise a polymeric backbone and one or more macromonomers grafted to the backbone, in which the physical and chemical attributes such as glass transition temperature and water solubility can be selected independently for

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

2

the polymeric backbone and macromonomer grafts in order to provide the desired overall polymer properties.

For example, WO95/01383 and WO95/01384 describe the use of water or alcohol soluble or dispersible graft copolymers in hair and skin care compositions, in which the copolymer has a backbone and two or more polymeric side chains, and is formed by copolymerisation of randomly repeating monomer units A and B. Monomer A is selected to have a hydrophobic character and macromonomer B comprises a long hydrophilic part. EP-A-0412704, EP-A-0408313 and EP-A-0412707 have suggested the use of silicone grafted acrylate copolymers in hair care applications. US 4,988,506 describes the use of non-pressure sensitive polysiloxane-grafted copolymers in hair care compositions. US 5,986,015 describes graft copolymers and hair care compositions containing them.

Block copolymers have an advantage over graft copolymers in that the polymer architecture can be controlled more readily. This is particularly important when designing polymers with segments of distinct physical and chemical properties for particular applications. Graft copolymers typically have many side chains and are not characterised as block copolymers.

WO 98/53794 discusses (AB)<sub>n</sub> block copolymers, where A is a silicone block and B is a vinylic block. US 5,271,930 (Fintex Inc) describes benzoate esters of polyalkoxylated block copolymers, such as PLURONICS™, for skin and hair care compositions. US 5,472,686 and US 5,660,819 (both

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

3

Nippon Unicar) describe non-hydrolysing block copolymers comprising a linear polysiloxane-polyoxyalkylene block as a repeating unit in cosmetic formulations. US 5,965,115 and US 5,972,356 (both Procter & Gamble) describe the use of silicone-polyoxyalkylene copolymer surfactants for improving stability of a polyorganosilicone emulsion in personal care compositions.

ABA triblock copolymers where the A blocks are hard and the B block is soft, are generally referred to as "thermoplastic elastomers". Such polymers are multiphase compositions in which the phases are intimately dispersed. A well known material of this type is, for example, poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) commonly known as Kraton<sup>TM</sup> and available from Shell Chemicals Company. However, these materials are only soluble in common organic solvents such as toluene and they are not soluble in cosmetically acceptable solvents such as water and ethanol.

US 5,980,878 discloses thermoplastic elastomers for use in hair and skin care compositions which have a backbone polymer and a plurality of polymeric side chains bound along the length of the backbone polymer. The polymers described, which have a backbone and a plurality of pendant polymer chains, are effectively graft copolymers.

International applications numbers PCT/EP00/04225 and PCT/EP00/04429 describe polysiloxane block copolymers which are built up from units of the formula [A] and [B], in which A is a polymeric block built up from radically

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

4

polymerisable monomer and B is a polysiloxane block. The block copolymers may be used in cosmetic and personal care compositions.

GB 1425228 discloses hair spray or setting lotions containing ABA block copolymers. The polymers are water insoluble and organic solvents are required in the compositions in order to solubilise the polymers. In all of the examples given, the A blocks are poly(2-vinyl pyridine) and a typical B block is polybutadiene.

Compositions suitable for application to the hair containing two-block or three-block copolymers are described in GB 1512280. The polymers contain an A block which is a homopolymer obtained from the polymerisation of an amino-substituted methacrylate ester, optionally quaternised. In all of the examples, an organic solvent, such as an alcohol, is required in order to solubilise the polymer and there is no suggestion in the document that the copolymers would be soluble in water.

It is an object of the present invention to provide cosmetic and personal care compositions which exhibit advantages over the compositions of the prior art. In particular, the invention aims to provide a novel class of polymers for use in cosmetic and personal care compositions. The invention involves compositions containing polymers which can be produced relatively readily, and which have properties that can be tailored to the particular application. The hair treatment compositions of the invention which are useful for

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

5

styling hair may have advantages in terms of longer lasting hold and/or improved feel.

#### **Summary of the Invention**

In a first aspect, the present invention provides a cosmetic or personal care composition comprising a thermoplastic elastomer which is a block copolymer comprising a core polymer having a backbone comprising at least a proportion of C-C bonds and two or more flanking polymers, each flanking polymer being covalently bound to an end of the core polymer, wherein the copolymer is soluble at a level of at least 1% by weight in water at 25°C, and a cosmetically acceptable diluent or carrier.

Further provided by the invention in a second aspect is a cosmetic method of treating hair which comprises applying to the hair a composition of the invention.

In a third aspect, the invention provides the use of a composition of the invention for the cosmetic treatment of hair.

#### **Brief Description of the Drawings**

The accompanying drawings illustrate, by way of example only, preferred embodiments of the invention.

Figure 1 is a plot showing SEC traces of an ABA copolymer which may be used in the compositions of the invention

WO 02/28357

PCT/RP01/11304

6

after polymerization of the midblock, and after addition of the endblocks to the midblock.

Figure 2 shows the in-phase ( $G'$ ) and out-of-phase ( $G''$ ) components of the complex rheological modulus  $G^*$  as a function of frequency ( $\omega$ ) for a copolymer of DMA and MEA which may be used in a composition of the invention.

#### Detailed Description of the Invention

The present invention involves the development of polymers for use in compositions for cosmetic and personal care applications. The compositions comprise a thermoplastic elastomer. The thermoplastic elastomer is a block copolymer comprising a core polymer having a backbone comprising at least a proportion of C-C (ie, carbon-carbon) bonds and two or more flanking polymers. The linkages in the backbone of the core polymer preferably comprise greater than 50%, more preferably greater than 75%, most preferably greater than 95%, such as, for example, at least 99% (these percentages being by number) C-C bonds. In some cases, the backbone may contain 100% (by number) C-C bonds. Other bonds which may be present in the backbone of the core polymer, in addition to the C-C bonds, include, for example, C-O bonds. The flanking polymers are bound to an end of the core polymer. Preferably, the flanking polymers comprise at least a proportion of C-C (ie, carbon-carbon) bonds. The linkages in the backbone of the flanking polymer preferably comprise greater than 50%, more preferably greater than 75%, most preferably greater than 95%, such

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

7

as, for example, at least 99% (these percentages being by number) C-C bonds. In some cases, the backbone of the flanking polymer may contain 100% (by number) C-C bonds. Other bonds which may be present in the backbone of the flanking polymer, in addition to the C-C bonds, include, for example, C-O bonds.

The core polymer can take a number of different forms. For example, the core polymer may be linear or star-shaped (the latter polymers also being termed "aerial"). Star-shaped polymers may have three or more arms. When the core polymer is linear, a flanking polymer is bound to each end of the core polymer and the resulting block copolymer is an ABA block copolymer; this is a preferred embodiment of the present invention. When the core polymer is star-shaped, a flanking polymer is bound to each end of the core polymer and the block copolymer therefore contains as many flanking polymers as there are points or free ends in the star shaped polymer. For example, if the star shaped core polymer has four ends the block copolymer will comprise four flanking polymer groups.

Therefore, the block copolymer may have the structure  $(AB)_n$ -Core, where A and B are polymeric blocks, n is 2 or more (preferably 2, or 4, 6, 8 or 12) and Core is a non-polymeric linking core. For ABA block copolymers, there may or may not be a non-polymeric core in the B block, depending on how polymerisation is carried out. In one preferred embodiment of the invention, the A and B blocks are each derived from a single monomer.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

Usually, the flanking polymer (such as component A in an ABA block polymer) comprises or consists of a material that is hard at room temperature (ie, it has a high Tg) but becomes soft and fluid upon heating. Such materials are known in the art as "hard" blocks. The core polymer (such as component B in an ABA block copolymer) comprises or consists of a material that is soft at room temperature (ie, it has a low Tg). Materials of this latter type are known in the art as "soft blocks".

The glass transition temperature (Tg) of the flanking polymer (eg, in the case of an ABA block copolymer, the A blocks) is typically from 0 to 300°C, preferably from 25 to 175°C, more preferably from 30 to 150°C. The glass transition temperature of the core polymer (eg, in the case of an ABA block copolymer, the B blocks) is typically from -200 to 150°C, preferably from -100 to 75°C, more preferably from -100 to 50°C, most preferably from -75 to 50°C (such as from -75 to less than 30°C). Those skilled in the art will appreciate that the particular Tg values in any given case will depend on the overall nature of the polymer and the identity of the particular core and flanking polymers. The main requirement is that the flanking polymers will constitute hard blocks, whilst the core polymer will be a soft block. Typically, this means that the Tg of the flanking polymers will be higher than that of the core polymer.

Tg or glass transition is a well-known term in polymer science that is used to describe the temperature at which

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

9

a polymer or a segment thereof undergoes a transition from a solid or brittle material to a liquid or rubber-like material. The glass transition temperature can be measured by a variety of standard techniques that are well known in polymer science. A common technique for the determination of glass transition temperature is differential scanning calorimetry, commonly known as DSC. The glass transition phenomenon in polymers is described in polymer textbooks and encyclopaedias, for example "Principles of Polymer Chemistry", A Ravva, Plenum Press, New York and London 1995, ISBN 0-306-44873-4.

The core and flanking polymer segments are generally thermodynamically incompatible and they will therefore phase separate into multiphase compositions in which the phases are intimately dispersed.

The flanking and core polymers are typically selected in a manner so as to produce a block copolymer with balanced hydrophilic/hydrophobic character. The copolymer is, for example, soluble in water, and may also be soluble in ethanol or mixtures of ethanol and water or soluble in other cosmetically acceptable diluents or carriers.

The copolymer is soluble in water at a level of at least 1% by weight (more preferably at least 5% by weight, eg, 1 to 25% by weight or 5 to 25% by weight) at 25°C. By soluble in water, it is meant that the copolymer does not phase separate, and preferably forms stable micelles, (for example over a period of at least 2 hours, more preferably at least 24 hours) for a 1% (or other

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

10

specified value) by weight solution in distilled water at 25°C.

The core polymer typically has a number average molecular weight of from 100 to 10,000,000 Da (preferably from 2,000 to 200,000 Da, more preferably from 10,000 to 100,000 Da) and a weight average molecular weight of from 150 to 20,000,000 Da (preferably from 5,000 to 450,000 Da, more preferably from 20,000 to 400,000 Da). The flanking polymers preferably have a number average molecular weight of from 80 to 500,000 Da (preferably from 100 to 100,000 Da, more preferably from 100 to 20,000 Da) and a weight average molecular weight of from 80 to 700,000 Da (preferably from 100 to 250,000 Da, more preferably from 200 to 50,000 Da). The molar ratio of the core polymer to the flanking polymers is typically from 1:10 to 10:1. For example, the molar ratio of the core polymer to the flanking polymers may be from 3:1 to 10:1.

The block copolymers of the invention preferably have elastic moduli of from 1 to 1000 MPa, determined at 10 Hz, 1% strain, 25°C in a simple tension geometry after two days of equilibration at 50% relative humidity, 25°C.

The viscosity of the polymer is preferably less than 15 mPas (centipoise; cp), more preferably less than 12 mPas, such as for example in the range from 3 to 12 mPas (cp), as estimated for 5 wt% polymer in 50 vol % aqueous ethanol solution at 25°C using capillary viscometry and assuming a viscosity for deionised water of 1 mPas.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

11

Polymers having this viscosity are particularly useful in hair styling products which are formulated as sprays. For use in other hair styling applications, the viscosity of the polymers may be well outside this range.

Preferably, the block copolymers of the invention retain a relatively high bond strength under conditions of relatively high humidity. The polymers preferably have a bond strength of at least 30 g at 25°C and 30% relative humidity, the bond strength being determined by the method described herein in the examples in the section under the heading "Method for determining bond strengths". More preferably, the polymers have a bond strength of at least 15 g at 25°C and 50% relative humidity, even more preferably a bond strength in the range of from 15 g to 30 g at 25°C and 50% relative humidity.

The block copolymers also preferably have an elastic modulus of less than 0.45 GPa, as determined by the method described herein in the examples in the section under the heading "Method for determining elastic modulus". Preferably, the polymer has an elastic modulus in the range of from 0.01 to 0.45 GPa, more preferably 0.05 to 0.45 GPa, most preferably 0.1 to 0.45 GPa.

The fact that the polymer retains a degree of bond strength at relatively high temperatures and high humidity means that the styling composition can continue to be effective at styling hair under these conditions.

WO 02/28347

PCT/EP01/11304

12

Preferably, the polymer consists essentially of (ie, contains at least 95% and preferably substantially 100%) atoms selected from carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen.

It will be appreciated that the particular bond strength of the polymer, which is most suitable for use in a composition of the invention, will depend on the nature of the intended market for the styling composition. The needs of the particular market will be dictated by, for example, typical temperature and humidity conditions in the geographical location defining that market (regions of higher temperature and/or humidity requiring higher bond strengths) and the preferences of local users of the composition (which will be dictated by hair type and fashion and/or cultural considerations). Thus, a variety of different polymers having a variety of different bond strengths and other physical properties are potentially useful in the compositions of the invention. In order to achieve the desired bond strength and humidity resistance and to balance this with the local requirements of users of hair styling compositions, the chemical composition of the polymers can be adjusted to optimise the balance of the desired bond strength with other physical properties, such as glass transition temperature and water solubility.

Each of the flanking polymers may, independently, comprise the same or different monomers. Hence, the copolymers used in the invention include, for example, ABA and ABC block copolymers.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

13

The flanking polymers in each thermoplastic elastomer molecule are preferably substantially identical in terms of their composition and molecular weight. However, the flanking polymers may, alternatively, be different from each other in terms of their composition and/or molecular weight.

Preferably, the flanking polymer and/or the core polymer, more preferably both the core polymer and the flanking polymer, comprise backbones which are obtainable by free radical polymerisation of vinylic monomers. Suitable vinylic monomers include those based on acrylate/methacrylate, acrylamide and/or styrenic systems. However, other block copolymeric systems such as those derived by, for example, addition polymerisation mechanisms such as polycondensation can also be utilised, provided that the flanking and core polymers are derived from hard and soft segments, respectively.

The block copolymers of the present invention can be produced by standard polymerisation techniques such as anionic or living free radical polymerisation methodologies. Suitable methods for preparing the polymers will be known to those skilled in the art.

Free radically polymerisable monomers suitable for use in polymerisation methods to produce polymers suitable for use in the present invention are preferably ethylenically unsaturated monomers. The living free radical polymerisation route is preferred due to its versatility

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

14

and commercial viability. By "polymerisable" is preferably meant monomers that can be polymerised in accordance with a living radical polymerisation.

By "ethylenically unsaturated" is meant monomers that contain at least one polymerisable carbon-carbon double bond (which can be mono-, di-, tri- or tetra-substituted). Either a single monomer or a combination of two or more monomers can be utilised. In either case, the monomers are selected to meet the physical and chemical requirements of the final block copolymer.

Suitable ethylenically unsaturated monomers useful herein include protected or non-protected acrylic acid and methacrylic acid and salts, esters, anhydrides and amides thereof.

The acrylic acid and methacrylic acid salts can be derived from any of the common non-toxic metal, ammonium, or substituted ammonium counter ions.

The acrylic acid and methacrylic acid esters can be derived from C<sub>1-40</sub> straight chain, C<sub>1-40</sub> branched chain, or C<sub>3-40</sub> carbocyclic alcohols, from polyhydric alcohols having from about 2 to about 8 carbon atoms and from about 2 to about 8 hydroxyl groups (non-limiting examples of which include ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, glycerin, and 1,2,6-hexanetriol); from amino alcohols (non-limiting examples of which include aminoethanol, dimethylaminoethanol and diethylaminoethanol and their quaternised derivatives);

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

15

or from alcohol ethers (non-limiting examples of which include methoxyethanol and ethoxyethanol).

The acrylic acid and methacrylic acid amides can be unsubstituted, N-alkyl or N-alkylamino mono-substituted, or N,N-dialkyl, or N,N-dialkylamino disubstituted, wherein the alkyl or alkylamino groups can be derived from C<sub>1-40</sub> (preferably C<sub>1-10</sub>) straight chain, C<sub>3-40</sub> branched chain, or C<sub>3-40</sub> carbocyclic moieties. In addition, the alkylamino groups can be quaternised.

Also useful as monomers are protected and unprotected acrylic or/and methacrylic acids, salts, esters and amides thereof, wherein the substituents are on the two and/or three carbon position of the acrylic and/or methacrylic acids, and are independently selected from C<sub>1-40</sub> alkyl, hydroxyl, halide (-Cl, -Br, -F, -I), -CN, and -CO<sub>2</sub>H, for example methacrylic acid, ethacrylic acid, alpha-chloroacrylic acid and 3-cyano acrylic acid. The salts, esters, and amides of these substituted acrylic and methacrylic acids can be defined as described above for the acrylic/methacrylic acid salts, esters and amides.

Other useful monomers include vinyl and allyl esters of C<sub>1-40</sub> straight chain, C<sub>3-40</sub> branched chain, or C<sub>3-40</sub> carbocyclic carboxylic acids, vinyl and allyl halides (eg, vinyl chloride, allyl chloride), (eg, vinyl pyridine, allyl pyridine); vinylidene chloride; and hydrocarbons having at least one unsaturated carbon-carbon double bond (eg, styrene, alpha-methylstyrene, t-

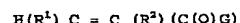
WO 02/28357

PCT/EP01/11304

16

butylstyrene, butadiene, isoprene, cyclohexadiene, ethylene, propylene, 1-butene, 2-butene, isobutylene, p-methylstyrene); and mixtures thereof.

Preferred ethylenically unsaturated monomers have the following general formula:



in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are independently selected from hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> straight or branched chain alkyl (the term alkyl, when used herein, refers to straight chain and branched groups), methoxy, ethoxy, 2-hydroxyethoxy, 2-methoxyethyl and 2-ethoxyethyl groups;

G is selected from hydroxyl, -O(M)<sub>1/v</sub>, -OR<sup>3</sup>, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>3</sup> and -N(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>);

where M is a counter-ion of valency v selected from metal ions such as alkali metal ions and alkaline earth metal ions, ammonium ions and substituted ammonium ions such as mono-, di-, tri- and tetraalkylammonium ions, and each R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> is independently selected from hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> straight or branched chain alkyl, N,N-dimethylaminoethyl, 2-hydroxyethyl, 2-methoxyethyl, and 2-ethoxyethyl.

More preferred specific monomers useful herein include those selected from protected and unprotected acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate,  $\alpha$ -butyl acrylate, iso-butyl acrylate, t-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, decyl acrylate,

octyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, decyl methacrylate, methyl ethacrylate, ethyl ethacrylate, n-butyl ethacrylate, iso-butyl ethacrylate, t-butyl ethacrylate, 2-ethylhexyl ethacrylate, decyl ethacrylate, 2,3-dihydroxypropyl acrylate, 2,3-dihydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, glyceryl monoacrylate, glyceryl monoethacrylate, glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, acrylamide, methacrylamide, ethacrylamide, N-methyl acrylamide, N,N-dimethyl acrylamide, N,N-dimethyl methacrylamide, N-ethyl acrylamide, N-isopropyl acrylamide, N-butyl acrylamide, N-t-butyl acrylamide, N,N-di-n-butyl acrylamide, N,N-diethylacrylamide, N-octyl acrylamide, N-octadecyl acrylamide, N,N-diethylacrylamide, N-phenyl acrylamide, N-methyl methacrylamide, N-ethyl methacrylamide, N-dodecyl methacrylamide, N,N-dimethylaminoethyl acrylamide, quaternised N,N-dimethylaminoethyl acrylamide, N,N-dimethylaminoethyl methacrylamide, N,N-dimethylaminoethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, quaternised N,N-dimethylaminoethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl ethacrylate, glyceryl acrylate, 2-methoxyethyl acrylate, 2-methoxyethyl methacrylate, 2-methoxyethyl ethacrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, 2-ethoxyethyl methacrylate, 2-ethoxyethyl ethacrylate, maleic acid, maleic anhydride and its half

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

18

esters, fumaric acid, itaconic acid, itaconic anhydride and its half esters, crotonic acid, angelic acid, diallyldimethyl ammonium chloride, vinyl pyrrolidone vinyl imidazole, methyl vinyl ether, methyl vinyl ketone, maleimide, vinyl pyridine, vinyl pyridine-N-oxide, vinyl furan, styrene sulphonic acid and its salts, allyl alcohol, allyl citrate, allyl tartrate, vinyl acetate, vinyl alcohol, vinyl caprolactam, vinyl acetamide, vinyl formamide and mixtures thereof.

Even more preferred monomers are those selected from methyl acrylate, methyl methacrylate, methyl ethacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, ethyl ethacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-butyl ethacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, 2-ethylhexyl ethacrylate, N-octyl acrylamide, 2-methoxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, N-t-butylacrylamide, N-sec-butylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-dibutylacrylamide, N,N-dihydroxyethylacrylamide 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, benzyl acrylate, 4-butoxycarbonylphenyl acrylate, butyl acrylate, 4-cyanobutyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dodecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, heptyl acrylate, iso-butyl acrylate, 3-methoxybutyl acrylate, 3-methoxypropyl acrylate, methyl acrylate, N-butyl acrylamide, N,N-dibutyl acrylamide, ethyl acrylate, methoxyethyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, diethyleneglycoethyl acrylate and mixtures thereof.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

Particularly preferred for the flanking polymers are polymers of an acrylamide eg, N,N-dialkylacrylamides, preferably N,N-dimethylacrylamide. Representative examples of particularly preferred monomers for the flanking polymers therefore include, but are not restricted to: acrylamide, methacrylamide, N-tert-butylacrylamide, N-sec-butylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-dibutylacrylamide, N,N-dihydroxyethylacrylamide, acrylic and methacrylic acids and their sodium, potassium, ammonium salts, styrene, styrenesulphonic acid, N,N-dialkylaminoethyl acrylate, N,N-dialkylaminoethyl acrylamide, vinylformamide, tert-butyl acrylate and tert-butyl methacrylate. N,N-dialkylacrylamides and N-alkylacrylamides, wherein the alkyl groups are C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> straight or branched chain alkyl (particularly N,N-dimethylacrylamide), are the most preferred class of monomers for the flanking polymer.

It is preferred that the core polymer is a polymer of an acrylate ester. Preferred acrylate esters are esters of acrylic acid and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> straight or branched chain alcohols. Representative examples of monomers for the core polymer include, but are not restricted to: benzyl acrylate, 4-butoxycarbonylphenyl acrylate, butyl acrylate, 4-cyanobutyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dodecyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, heptyl acrylate, iso-butyl acrylate, 3-methoxybutyl acrylate, 3-methoxypropyl acrylate, methyl acrylate, neopentyl acrylate, nonyl acrylate, octyl acrylate, phenethyl acrylate, propyl acrylate, N-butyl acrylamide, N,N-

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

20

dibutyl acrylamide, ethyl acrylate, methoxyethyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, diethyleneglycoethyl acrylate. More preferred are polymers of a (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alkoxy)C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl acrylate. Particularly preferred core polymers are polymers or copolymers of (2-methoxyethyl) acrylate.

Preferably, the block copolymer of the invention contains up to 85% by weight of the flanking polymers, based on flanking and core polymers. More preferably, the block copolymer contains from 20% to 85% by weight of the flanking polymers.

In the block copolymers of the invention, each of the core and flanking polymers is preferably derived from a single monomer.

The core polymer is preferably a polymer of (2-methoxyethyl) acrylate. Preferably, the flanking polymers are polymers of N,N-dimethyl acrylamide. More preferably, the copolymer is a poly(N,N-dimethyl acrylamide)-poly((2-methoxyethyl) acrylate)-poly(N,N-dimethyl acrylamide) block copolymer.

The block copolymers of the invention may have further polymer chains grafted onto the core polymer and/or one or more (or all) of the flanking polymers. Suitable polymer chains for grafting onto the block copolymers include, for example, silicones, and polymers derived from monomers such as acrylate and methacrylate esters (e.g., esters of acrylic or methacrylic acid with C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

21

straight or branched chain alcohols), styrene (optionally substituted with one or more C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> straight or branched chain alkyl groups) and mixtures thereof. Other suitable polymer chains include polyalkyleneglycols, such as polyethyleneglycol or polypropyleneglycol. The polymer chains which may be grafted onto the block copolymers may be hydrophobic or hydrophilic and hydrophobic, hydrophilic or mixtures of hydrophobic and hydrophilic chains may be grafted onto the block copolymers. Suitable hydrophobic and hydrophilic macromers for the grafts are described in WO 95/06078.

#### **ABA Block Copolymers**

The preferred polymers for use in the present invention are ABA block copolymers. As used herein, "A-B-A block copolymer" refers to a polymer comprising at least three segments having at least two differing compositions and also having any one of a number of different architectures, where the monomers are not incorporated into the polymer architecture in a solely statistical or uncontrolled manner. The transition from each A block to B block may be sharply defined or may be tapered (ie, there may be a gradual compositional change from A to B blocks). Although there may be two, three, four or more monomers in a single block-type polymer architecture, it will still be referred to herein as a block copolymer. In some embodiments, the block copolymers of this invention include one or more blocks of random copolymer (referred to herein as an "R" block) together with one or more blocks of single monomers. Thus, the polymer

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

architecture may be A-R-A, R-B-R, R-B-A, R-R'-R, A-R-B-A or A-R-B-R-A, where R and R' are random blocks of monomers A and B or of monomers B and C or more monomers. Moreover, the random block can vary in composition or size with respect to the overall block copolymer. In some embodiments, for example, the random block will account for between 5 and 80 % by weight of the mass of the block copolymer. In other embodiments, the random block R will account for more or less of the mass of the block copolymer, depending on the application. Furthermore, the random block may have a compositional gradient of one monomer to the other (e.g., A:B) that varies across the random block in an algorithmic fashion, with such algorithm being either linear having a desired slope, exponential having a desired exponent (such as a number from 0.1-5) or logarithmic. The random block may be subject to the same kinetic effects, such as composition drift, that would be present in any other radical copolymerization and its composition, and size may be affected by such kinetics, such as Markov kinetics. Any of the monomers listed elsewhere in this specification may be used in the block copolymers of this invention.

A "block" within the scope of the block copolymers of this invention typically comprises about 5 or more monomers of a single type (with the random blocks being defined by composition and/or weight percent, as described above). In preferred embodiments, the number of monomers within a single block may be about 10 or more, about 15 or more, about 20 or more or about 50 or

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

23

more. Each block may have a desired architecture and thus, each block may be linear, branched (with short or long chain branches), star (with 3 or more arms), etc. Other architectures will be apparent to those of skill in the art upon review of this specification.

In one embodiment, block copolymers are assembled by the sequential addition of different monomers or monomer mixtures to living polymerization reactions. In another embodiment, the addition of a pre-assembled functionalized block (such as a telechelic oligomer or polymer) to a free radical polymerization mixture yields a block copolymer (e.g., the polymerization mixture may be controlled or "living"). Ideally, the growth of each block occurs with high conversion. Conversions are determined by NMR via integration of polymer to monomer signals. Conversions may also be determined by size exclusion chromatography (SEC) via integration of polymer to monomer peak. For UV detection, the polymer response factor must be determined for each polymer/monomer polymerization mixture. Typical conversions can be 50% to 100% for each block, more specifically in the range of from about 60% to about 90%. Intermediate conversion can lead to block copolymers with a random copolymer block separating the two or more homopolymer blocks, depending on the relative rates of polymerization and monomer addition. At high conversion, the size of this random block is sufficiently small such that it is less likely to affect polymer properties such as phase separation, thermal behaviour and mechanical modulus. This fact can be intentionally exploited to improve

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

24

polymerization times for many applications without measurably affecting the performance characteristics of the resulting polymer. This is achieved by intentionally "killing" or terminating the living nature of the polymerization when a desired level of conversion (e.g., >80%) is reached by, e.g., cooling the polymerization to room temperature or by neutralizing the control agent, for example by introducing acids, bases, oxidizing agents, reducing agents, radical sources, scavengers, etc. In the absence of a radical control agent, the polymerization continues uncontrolled (typically at much higher reaction rates) until the remaining monomer is consumed.

The existence of a block copolymer according to this invention is determined by methods known to those of skill in the art. For example, those of skill in the art may consider nuclear magnetic resonance (NMR) studies of the block copolymer. Those of skill in the art would also consider the measured increase of molecular weight upon addition of a second monomer to chain-extend a living polymerization of a first monomer. Block copolymer structure can be suggested by observation microphase separation, including long range order (determined by X-ray diffraction), microscopy and/or birefringence measurements. Other methods of determining the presence of a block copolymer include mechanical property measurements, (e.g., elasticity of soft/hard/soft block copolymers), thermal analysis and chromatography (e.g., absence of homopolymer).

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

25

Measurement of optical properties, such as absorbance (color and clarity), provides information about the phase morphology and microstructure of the polymer emulsions. Thus, for example, birefringence measurements may indicate the presence of optical anisotropy resulting from microphase separation in hard/soft block copolymers. Likewise, sharp color delineations in optical micrographs of annealed polymer films can indicate the presence of ordered, microphase-separated block copolymer structure.

Block copolymers of sufficiently high molecular weight phase separate on a microscopic scale, to form periodically arranged microdomains which typically comprise predominantly one or the other polymer. These may take the form of lamellae, cylinders, spheres, and other more complex morphologies, and the domain sizes and periods are typically in the range 10-100 nm. Such microphase separation can be detected obtained in a variety of ways, including electron microscopy, x-ray or neutron scattering or reflectivity, measurement of optical anisotropy, and rheological measurements. The absence of a periodic microstructure is not necessarily evidence against having synthesized a block copolymer, as such absence may be due to low molecular weight, broad molecular weight distribution of the individual blocks, weak intermolecular interactions, or inadequate time and slow kinetics for microphase separation. However, the presence of a periodic microstructure on the 10-100 nm scale is considered extremely compelling evidence for block copolymer formation in accord with this invention. A periodic microstructure is not, however, an essential

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

26

feature of the copolymers which may be used in the compositions of this invention.

Block copolymers are well-known to form terraced films, where the film thickness is restricted to integer or half-integer multiples of the microstructure period. This occurs because preferential interactions of one or the other block with the substrate and/or free surface cause a layering of the microdomains parallel to the film surface (see for example G. Coulon, D. Ausserre, and T.P. Russell, *J. Phys. (Paris)* 51, 777 (1990); and T.P. Russell, G. Coulon, V.R. Deline, and D.C. Miller, *Macromolecules* 22, 4600-6 (1989)). When observed in a reflection microscope (on a reflecting substrate such as a silicon wafer), the terracing manifests itself as a series of discrete, well-defined colors with sharp boundaries between them. The colors are a result of interference between light reflected from the top and bottom surfaces of the film, and depend on the local film thickness ("Newton's rings"). If terracing does not occur, the colors blend continuously from one into the other.

The presence of chemically homogeneous sequences within block copolymers leads to a phase transition known as microphase separation. Energetically unfavorable interactions between chemically distinct monomers drive the blocks to separate into spatially distinct domains. Since the blocks are covalently bound together, these domains are comparable in size to the dimensions of the polymers themselves. The presence of these domains

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

27

alters the physical properties of the materials, giving the resulting composite many of the chemical and physical characteristics of each block.

**Polymerisation Process**

Although any conventional method can be used for the synthesis of the block copolymers of the invention, living free radical polymerisation is the preferred polymerisation process. Such polymerisations are described in the literature, for example: Tailored polymers by free radical processes, E Rizzardo et al, Macromol. Symp. 1999, 143 (World Polymer Congress, 37<sup>th</sup> International Symposium on Macromolecules, 1998), 291-307, ISSN: 102-1360; also Atom transfer radical polymerisation and controlled radical polymerisation, Z Zhang, et al, Gaofenzi Tongabo, 1999, (3) 138-144; K Matyjaszewski, Classification and comparison of various controlled/ "living" radical polymerisations, Book of Abstracts, 218<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans, Aug 22-26 (1999), Poly-042.

In principle, any "living" free radical polymerisation techniques such as nitroxide radical controlled, atom transfer radical polymerisation (ATRP), reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) and catalytic chain transfer (CCT) could be used. The preferred polymerisation routes for the block copolymers of this invention are nitroxide mediated processes. Thus, a bis-nitroxide initiator may be employed to produce well-defined ABA block copolymers. The process

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

28

comprises two steps. In the first step, a core polymer of a defined length is synthesised with the bis-nitroxide initiator at the "centre" of the core polymer. This involves the living polymerisation of the monomer or monomers with a bis-nitroxide initiator. After this first stage is complete, the core polymer is optionally purified or used without purification. The second step involves the introduction of the flanking polymer monomer or monomers using the same technique of living polymerisation. The polymerisation process can be closely monitored by gel permeation chromatography (GPC), NMR and viscosity measurements. The polymerisation process is preferably stopped when high conversions are achieved.

Living free radical polymerisation techniques suitable for use in the preparation of polymers for use in the invention include, for example, those described in Hawker et al., "Development of a Universal Alkoxyamine for 'Living' Free Radical Polymerizations," J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(16), pp. 3904-3920 for a nitroxide mediated processes and in U.S. Patent Application No. 09/520,583, filed March 8, 2000 and corresponding international application PCT/US00/06176, which process is particularly preferred, and both of these applications are incorporated herein by reference.

Suitable polymerisation reactions include, for example, the following ratios of starting materials, temperature, pressure, atmosphere and reaction time. Temperatures for polymerization are typically in the range of from about

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

29

80°C to about 130°C, more preferably in the range of from about 95°C to about 130°C and even more preferably in the range of from about 120°C to about 130°C. The atmosphere may be controlled, with an inert atmosphere being preferred, such as nitrogen or argon. The molecular weight of the polymer can be controlled via controlled free radical polymerization techniques or by controlling the ratio of monomer to initiator. Generally, the ratio of monomer to initiator is in the range of from about 200 to about 800. In a nitroxide radical controlled polymerization the ratio of control agent to initiator can be in the range of from about 1 mol % to about 10 mol % and this is preferred. The polymerization may be carried out in bulk or in a suitable solvent such as diglyme. Polymerization reaction time may be in the range of from about 0.5 hours to about 72 hours, preferably from about 1 hour to about 24 hours and more preferably from about 2 hours to about 12 hours.

The polymers used in the present invention are preferably produced by the living free radical process.

#### Compositions of the invention

Compositions of the present invention are preferably formulated into hair care compositions, especially hairspray compositions, but can also be formulated into a wide variety of product types, including mousse, gels, lotions, tonics, sprays, shampoos, conditioners, rinses, hand and body lotions, facial moisturisers, sunscreens, anti-acne preparations, topical analgesics, mascaras, and

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

30

the like. Compositions of the invention comprise a cosmetically acceptable diluent or carrier. Preferably, the compositions are for use in styling human hair and, more preferably, they are packaged and labelled as such.

Compositions of the invention preferably contain the polymer in an amount of from 0.01% to 30% (more preferably from 0.1 to 10%, even more preferably from 0.1 to 5%) by weight. Compositions of the invention may, optionally, comprise a fragrance or perfume and/or one or more of the optional additional components described hereinafter.

The carriers and additional components required to formulate such products vary with product type and can be routinely chosen by one skilled in the art. The following is a description of some of these carriers and additional components.

#### Carriers

Hair care compositions of the present invention can comprise a carrier, or a mixture of such carriers, which are suitable for application to the hair. The carriers are present at from about 0.5% to about 99.5%, preferably from about 5.0% to about 99.5%, more preferably from about 10.0% to about 98.0%, of the composition. As used herein, the phrase "suitable for application to hair" means that the carrier does not damage or negatively affect the aesthetics of hair or cause irritation to the underlying skin.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

Carriers suitable for use with hair care compositions of the present invention include, for example, those used in the formulation of hair sprays, mousses, tonics, gels, shampoos, conditioners, and rinses. The choice of appropriate carrier will also depend on the particular thermoplastic elastomer to be used, and whether the product formulated is meant to be left on the surface to which it is applied (e.g., hair spray, mousse, tonic, or gel) or rinsed off after use (e.g., shampoo, conditioner, rinse).

The carriers used herein can include a wide range of components conventionally used in hair care compositions. The carriers can contain a solvent to dissolve or disperse the particular thermoplastic elastomer being used, with water, the C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohols, lower alkyl acetate and mixtures thereof being preferred. The carriers can also contain a wide variety of additional materials such as acetone, hydrocarbons (such as isobutane, hexane, decene), halogenated hydrocarbons (such as Freons) and volatile silicones such as cyclomethicone.

When the hair care composition is a hair spray, tonic, gel, or mousse the preferred solvents include water, ethanol, volatile silicone derivatives, and mixtures thereof. The solvents used in such mixtures may be miscible or immiscible with each other. Mousses and aerosol hair sprays can also utilise any of the conventional propellants to deliver the material as a foam (in the case of a mousse) or as a fine, uniform

WO 02/28357

PCT/KR01/11304

32

spray (in the case of an aerosol hair spray). Examples of suitable propellants include materials such as trichlorofluoromethane, dichlorodifluorométhane, difluoroethane, dimethylether, propane, n-butane or isobutane. A tonic or hair spray product having a low viscosity may also utilise an emulsifying agent. Examples of suitable emulsifying agents include nonionic, cationic, anionic surfactants, or mixtures thereof. If such an emulsifying agent is used, it is preferably present at a level of from about 0.01% to about 7.5% by weight based on total weight of the composition. The level of propellant can be adjusted as desired but is generally from about 3% to about 30% by weight based on total weight for mousse compositions and from about 15% to about 50% by weight based on total weight for aerosol hair spray compositions.

Suitable spray containers are well known in the art and include conventional, non-aerosol pump sprays i.e., "atomisers", aerosol containers or cans having propellant, as described above, and also pump aerosol containers utilising compressed air as the propellant.

Where the hair care compositions are conditioners and rinses, the carrier can include a wide variety of conditioning materials. Where the hair care compositions are shampoos, the carrier can include, for example, surfactants, suspending agents, and thickeners. Hair styling creams or gels also typically contain a structurant or thickener, typically in an amount of from 0.01% to 10% by weight.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

33

The carrier can be in a wide variety of forms. For example, emulsion carriers, including oil-in-water, water-in-oil, water-in-oil-in-water, and oil-in-water-in-silicone emulsions, are useful herein. These emulsions can cover a broad range of viscosities, e.g., from about 100 cps to about 200,000 cps. These emulsions can also be delivered in the form of sprays using either mechanical pump containers or pressurised aerosol containers using conventional propellants. These carriers can also be delivered in the form of a mousse. Other suitable topical carriers include anhydrous liquid solvents such as oils, alcohols, and silicones (e.g., mineral oil, ethanol, isopropanol, dimethicone, cyclomethicone, and the like); aqueous-based single phase liquid solvents (e.g., hydro-alcoholic solvent systems); and thickened versions of these anhydrous and aqueous-based single phase solvents (e.g., where the viscosity of the solvent has been increased to form a solid or semi-solid by the addition of appropriate gums, resins, waxes, polymers, salts, and the like).

#### Additional Components

A wide variety of additional components can be employed in cosmetic and personal care compositions according to the present invention. Examples include the following:

- hair styling polymers for hair styling compositions such as hair sprays, gels, and mousses. Hair styling

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

34

polymers are well known articles of commerce and many such polymers are available commercially which contain moieties which render the polymers cationic, anionic, amphoteric or nonionic in nature. The polymers may be synthetic or naturally derived.

The amount of the polymer may range from 0.5 to 10%; preferably 0.75 to 6% by weight based on total weight of the composition.

Examples of anionic hair styling polymers are:

copolymers of vinyl acetate and crotonic acid;

terpolymers of vinyl acetate, crotonic acid and a vinyl ester of an alpha-branched saturated aliphatic monocarboxylic acid such as vinyl neodecanoate;

copolymers of methyl vinyl ether and maleic anhydride (molar ratio about 1:1) wherein such copolymers are 50% esterified with a saturated alcohol containing from 1 to 4 carbon atoms such as ethanol or butanol;

acrylic copolymers containing acrylic acid or methacrylic acid as the anionic radical-containing moiety with other monomers such as: esters of acrylic or methacrylic acid with one or more saturated alcohols having from 1 to 22 carbon atoms (such as methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, n-butyl methacrylate, n-hexyl acrylate, n-octyl acrylate, lauryl methacrylate and

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

35

behenyl acrylate); glycols having from 1 to 6 carbon atoms (such as hydroxypropyl methacrylate and hydroxyethyl acrylate); styrene; vinyl caprolactam; vinyl acetate; acrylamide; alkyl acrylamides and methacrylamides having 1 to 8 carbon atoms in the alkyl group (such as methacrylamide, t-butyl acrylamide and n-octyl acrylamide); and other compatible unsaturated monomers.

The polymer may also contain grafted silicone, such as polydimethylsiloxane.

Specific examples of suitable anionic hair styling polymers are:

RESYN® 28-2930 available from National Starch (vinyl acetate/crotonic acid/vinyl neodecanoate copolymer);

ULTRAHOLD® 8 available from BASF (CTFA designation Acrylates/acrylamide copolymer);

the GANTREZ®ES series available from ISP corporation (esterified copolymers of methyl vinyl ether and maleic anhydride).

Other suitable anionic hair styling polymers include carboxylated polyurethanes. Carboxylated polyurethane resins are linear, hydroxyl-terminated copolymers having pendant carboxyl groups. They may be ethoxylated and/or propoxylated at least at one terminal end. The carboxyl group can be a carboxylic acid group or an ester group.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

36

wherein the alkyl moiety of the ester group contains one to three carbon atoms. The carboxylated polyurethane resin can also be a copolymer of polyvinylpyrrolidone and a polyurethane, having a CTFA designation PVP/polycarbamyl polyglycol ester. Suitable carboxylated polyurethane resins are disclosed in EP-A-0619111 and US Patent No. 5,000,955. Other suitable hydrophilic polyurethanes are disclosed in US Patent Nos. 3,822,238; 4,156,066; 4,156,067; 4,255,550; and 4,743,673.

Amphoteric hair styling polymers which can contain cationic groups derived from monomers such as t-butyl aminoethyl methacrylate as well as carboxyl groups derived from monomers such as acrylic acid or methacrylic acid can also be used in the present invention. One specific example of an amphoteric hair styling polymer is Amphomer® (Octylacrylamide/ acrylates/butylaminoethyl methacrylate copolymer) sold by the National Starch and Chemical Corporation.

Examples of nonionic hair styling polymers are homopolymers of N-vinylpyrrolidone and copolymers of N-vinylpyrrolidone with compatible nonionic monomers such as vinyl acetate. Nonionic polymers containing N-vinylpyrrolidone in various weight average molecular weights are available commercially from ISP Corporation - specific examples of such materials are homopolymers of N-vinylpyrrolidone having an average molecular weight of about 630,000 sold under the name PVP K-90 and are homopolymers of N-vinylpyrrolidone having an average

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

37

molecular weight of about 1,000,000 sold under the name of PVP K-120.

Other suitable nonionic hair styling polymers are cross-linked silicone resins or gums. Specific examples include rigid silicone polymers such as those described in EP-A-0240350 and cross-linked silicone gums such as those described in WO 96/31188.

Examples of cationic hair styling polymers are copolymers of amino-functional acrylate monomers such as lower alkyl aminoalkyl acrylate, or methacrylate monomers such as dimethylaminoethyl methacrylate, with compatible monomers such as N-vinylpyrrolidone, vinyl caprolactam, alkyl methacrylates (such as methyl methacrylate and ethyl methacrylate) and alkyl acrylates (such as ethyl acrylate and n-butyl acrylate).

Specific examples of suitable cationic polymers are:

copolymers of N-vinylpyrrolidone and dimethylaminoethyl methacrylate, available from ISP Corporation as Copolymer 845, Copolymer 937 and Copolymer 958;

copolymers of N-vinylpyrrolidone and dimethylaminopropylacrylamide or methacrylamide, available from ISP Corporation as Styleze® CC10;

copolymers of N-vinylpyrrolidone and dimethylaminoethyl methacrylate;

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

38

copolymers of vinylcaprolactam, N-vinylpyrrolidone and dimethylaminocethylmethacrylate;

Polyquaternium-4 (a copolymer of diallyldimonium chloride and hydroxyethylcellulose);

Polyquaternium-11 (formed by the reaction of diethyl sulphate and a copolymer of vinyl pyrrolidone and dimethyl aminoethylmethacrylate), available from ISP as Gifquat® 734, 755 and 755N, and from BASF as Luviquat® PQ11;

Polyquaternium-16 (formed from methylvinylimidazolium chloride and vinylpyrrolidone), available from BASF as Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 and HM-552;

Polyquaternium-46 (prepared by the reaction of vinylcaprolactam and vinylpyrrolidone with methylvinylimidazolium methosulphate), available from BASF as Luviquat® Hold.

Examples of suitable naturally-derived polymers include shellac, alginates, gelatine, pectins, cellulose derivatives and chitosan or salts and derivatives thereof. Commercially available examples include Kytamer® (ex Amerchol) and Amaze® (ex National Starch).

Also suitable for use as optional components in the compositions of the invention are the ionic copolymers described in WO 93/03703, the polysiloxane-grafted polymers disclosed in WO 93/23446, the silicone-

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

39

containing polycarboxylic acid copolymers described in WO 95/00106 or WO 95/32703, the thermoplastic elastomeric copolymers described in WO 95/01383, WO 95/06078, WO 95/06079 and WO 95/01384, the silicone grafted adhesive polymers disclosed in WO 95/04518 or WO 95/05800, the silicone macro-grafted copolymers taught in WO 96/21417, the silicone macromers of WO 96/32918, the adhesive polymers of WO 98/48770 or WO 98/48771 or WO 98/48772 or WO 98/48776, the graft polymers of WO 98/51261 and the grafted copolymers described in WO 98/51755.

With certain of the above-described polymers it may be necessary to neutralise some acidic groups to promote solubility/dispersibility. Examples of suitable neutralising agents include 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol (AMPD); 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol (AEPD); 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP); 2-amino-1-butanol (AB); monoethanolamine (MEA); diethanolamine (DEA); triethanolamine (TEA); monoisopropanolamine (MIPA); diisopropanol-amine (DIPA); triisopropanolamine (TIPA); and dimethyl stearamine (DMS). A long chain amine neutralising agent such as stearamidopropyl dimethylamine or lauramidopropyl dimethylamine may be employed, as is described in US 4,874,604. Also suitable are inorganic neutralisers, examples of which include sodium hydroxide, potassium hydroxide and borax. Mixtures of any of the above neutralising agents may be used. Amounts of the neutralising agents will range from about 0.001 to about 10% by weight of the total composition.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

40

- suncreening agents such as 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate, 2-ethylhexyl N,N-dimethyl-p-aminobenzoate, p-aminobenzoic acid, 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid, octocrylene, oxybenzone, homomenthyl salicylate, octyl salicylate, 4,4'-methoxy-t-butyldibenzoylmethane, 4-isopropyl dibenzoylmethane, 3-benzylidene camphor, 3-(4-methylbenzylidene) camphor, titanium dioxide, zinc oxide, silica, iron oxide, and mixtures thereof.

- anti-dandruff actives such as zinc pyrithione, piroctone olamine, selenium disulphide, sulphur, coal tar, and the like.

- hair conditioning agents such as hydrocarbons, silicone fluids, and cationic materials. The hydrocarbons can be either straight or branched chain and can contain from about 10 to about 16, preferably from about 12 to about 16 carbon atoms. Examples of suitable hydrocarbons are decane, dodecane, tetradecane, tridecane, and mixtures thereof. Examples of suitable silicones conditioning agents useful herein can include either cyclic or linear polydimethylsiloxanes, phenyl and alkyl phenyl silicones, and silicone copolyols. Cationic conditioning agents useful herein can include quaternary ammonium salts or the salts of fatty amines.

- surfactants for hair shampoo and conditioner compositions. For a shampoo, the level is preferably from about 10% to about 30%, preferably from 12% to about 25%, by weight based on total weight of the composition. For

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

41

conditioners, the preferred level of surfactant is from about 0.2% to about 3%, by weight based on total weight of the composition. Surfactants useful in compositions of the present invention include anionic, nonionic, cationic, zwitterionic and amphoteric surfactants.

- carboxylic acid polymer thickeners for hair shampoo and conditioner compositions. These crosslinked polymers contain one or more monomers derived from acrylic acid, substituted acrylic acids, and salts and esters of these acrylic acids and the substituted acrylic acids, wherein the crosslinking agent contains two or more carbon-carbon double bonds and derived from a polyhydric alcohol. Examples of carboxylic acid polymer thickeners useful herein are those selected from the group consisting of carbomers, acrylates/C10-C30 alkyl acrylate copolymers, and mixtures thereof. Compositions of the present invention can comprise from about 0.025% to about 1%, more preferably from about 0.05% to about 0.75% and most preferably from about 0.10% to about 0.50% of the carboxylic acid polymer thickeners, by weight based on total weight of the composition.

- emulsifiers for emulsifying the various carrier components of the compositions of the invention. Suitable emulsifier types include polyethylene glycol 20 sorbitan monolaurate (Polysorbate 20), polyethylene glycol 5 soya sterol, Steareth-20, Ceteareth-20, PPG-2 methyl glucose ether distearate, Ceteth-10, Polysorbate 80, cetyl phosphate, potassium cetyl phosphate, diethanolamine cetyl phosphate, Polysorbate 60, glyceryl

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

42

stearate, PEG-100 stearate, and mixtures thereof. The emulsifiers can be used individually or as a mixture of two or more and can comprise from about 0.1% to about 10%, more preferably from about 1% to about 7%, and most preferably from about 1% to about 5%, by weight based on total weight of the composition.

- vitamins and derivatives thereof (e.g., ascorbic acid, vitamin E, tocopheryl acetate, retinoic acid, retinol, retinoids, and the like).

- cationic polymers (e.g., cationic guar gum derivatives such as guar hydroxypropyltrimonium chloride and hydroxypropyl guar hydroxypropyltrimonium chloride, available as the Jaguar® series from Rhone-Poulenc).

- preservatives, antioxidants, chelators and sequestrants; and aesthetic components such as fragrances, colourings, hair nutrients and essential oils.

The invention also involves a method of styling hair by applying thereto a styling composition as is hereinabove described.

The following non-limiting Examples further illustrate the preferred embodiments of the invention. All percentages referred to are by weight based on total weight unless otherwise indicated.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

43

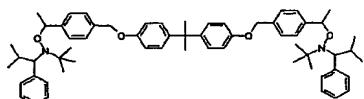
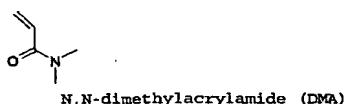
**EXAMPLES****Synthesis and Characterisation**

The synthesis and characterization of the polymers was carried out according to the following general procedures.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

44

**Synthesis****1. bis-initiator****2. free nitroxide****3. monomer for midblock (B block)****4. monomer for endblock (A block)**

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

45

**5. Preparation of midblock (B block)**

Bis-initiator (0.5557g, 0.6147mmol), MEA (40.00g, 307.36mmol) and free nitroxide (2.70mg, 0.0123mmol) were mixed in a 200mL flask under argon, and heated at 125 °C with vigorous stirring for 5 hrs, then cooled to room temperature. The conversion was 77% as measured by  $^1\text{H-NMR}$ . The reaction mixture was dissolved in acetone (60 mL), and precipitated into hexane (600 mL). The polymer was collected and dried under vacuum at 45 °C, affording a clear viscous liquid (30.08g).

**6. Preparation of triblock copolymer (ABA)**

Midblock polymer (30.08g), diglyme (30g), DMA (38.20g) and free nitroxide (2.70mL, 2.0mg/mL solution in diglyme) were mixed in a 250mL flask under argon. The mixture was stirred and heated at 125 °C for 4 hrs, then cooled to room temperature. The mixture was dissolved in acetone (100 mL), and precipitated into hexane (600 mL). The precipitation process was repeated once. The triblock copolymer was collected and dried under vacuum (50 g).

From these polymerisation methods, it will be evident to those of skill in the art that linking atoms may exist between the A and B blocks. These linking atoms are typically artefacts of the particular polymerisation mechanism employed. The presence of the linking atoms does not necessarily affect the properties of the block copolymers of the invention and polymers containing linking atoms are not intended to be excluded from the definition of the block copolymers no matter which formula is used, such as A-B-A, A-R-A, etc.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

46

**Characterization****Method For Determining Bond Strengths**

For an indication of the level of hold offered by a styling polymer and to assess whether or not it adheres to hair, the bond strength between the polymer and a single fibre is measured using an automated bond strength kit. The technique is based on the principle of using an automated bond strength kit to measure the force in grams to break a bond between a polymer and two perpendicularly crossed hair fibres. This was designed by Diastron Limited (Andover, UK) and is widely used in the hair styling industry.

**Apparatus**

Diastron model 600 fitted with Lacquer testing carousel controlled by Series MTTWin control software (Supplied by Diastron Ltd Andover UK).

**Procedure****a) Preparation of Hair Fibres**

Spanish hair (Supplied by Hugo Royer Sandhurst UK) having a maximum and minimum diameter of between 60 and 80 microns is first cleaned by submersion in ether for 1 minute. It is then washed with a base shampoo (16% SLES

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

47

280) and air dried in a straight conformation at 25deg C / 50%RH for 12 hours.

b) Preparation of Styling Polymer Solution

Make up a 5% concentrated solution of the test styling polymer in a 55% water / 45% ethanol mixture.

c) Diastron Control Software Parameters

The values for the test parameters within the MTTwin control panel (Lacquer Testing Routine) are set as follows:

Percentage Extension % = 100  
Rate mm/min = 10  
Max Force gmf = 200  
Gauge Force gmf = 2  
Enable Break detection = 20  
Carousel Set Up = 25 samples, Start at  
1  
(Analysis Break detection = 5)

d) Protocol

1. Mount the cross hair fibres on the aluminium blocks provided using an alpha cyanoacrylate adhesive (e.g. Cyanolit™).
2. Locate the mounted aluminium blocks in the slots within the lacquer testing carousel.
3. Using the Diastron crimping apparatus and mounting block, attach brass ferrule at each end of 25 hair

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

48

samples at a spacing of 30 mm as determined by the mounting block.

4. Lay the crimped samples across the mounted hair fibres so that they lie perpendicularly to each other
5. Cut the crimped hair fibre using a sharp blade, above the cross-over point with the horizontal fibre, and at the end nearest to the centre of the carousel.
6. Using a 1 microlitre syringe (Supplied by SGE International Pty Ltd) deposit 1 microlitre of the 5% solids solution of the test styling polymer into the fibre crossover
7. Allow to dry for 3 hours under required temperature and humidity conditions ie, the conditions under which the bond strength measurement is to be carried out
8. Execute the automatic testing method using the parameters set previously

e) Data handling

25 separate load displacement plots are recorded for the carousel of samples. The peak load supported by the bond is recorded for each separate test and the mean load and standard deviation calculated for the carousel.

Size exclusion chromatography (SEC) characterization is performed in N,N-dimethylformamide (DMF), and molecular weights are calculated using a calibration obtained with polystyrene standards. The chain extension of triblock copolymers from midblock polymers can be clearly observed from SEC data. Figure 1 shows data from

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

49

a representative copolymer after polymerization of the midblock, and after addition of the endblocks to the midblock. Initially, the midblock polymer above has a molecular weight of 107,200 g/mol. After chain extension with DMA, the molecular weight of the resulting triblock copolymer increases to 161,700 g/mol (relative to polystyrene standards).

Triblock copolymers are also characterized by  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ . Signals from different blocks can be clearly seen, and are consistent with proposed chemical structure of triblock copolymers. The composition of triblock copolymers (molar ratio of MEA/DMA) may be calculated by comparison of relative integration of signals from different blocks.

Figure 2 shows the in-phase ( $G'$ ) and out-of-phase ( $G''$ ) components of the complex rheological modulus  $G^*$  as a function of frequency ( $\omega$ ) for a representative triblock copolymer of DMA and MEA. A sample of a DMA-MEA-DMA copolymer with number-average block molecular weights of 12,000-52,000-12,000 g/mol and a DMA content of 38 mol% was molded at 120 °C into two disks 12 mm in diameter and 0.8 mm thick. These disks were placed in the round shear sandwich test fixture of a Rheometric Scientific DMTA-IV dynamic mechanical thermal analyzer and annealed at 120 °C for 5 minutes prior to measurement. Measurements were performed at 120 °C with a strain amplitude of 1%. At high frequencies, the response is dominated by the in-phase or elastic contribution, as expected. A crossover from in-phase to out-of-phase behavior is observed around

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

50

200 Hz. Viscoelastic models for polymer behavior generally associate crossovers with the characteristic time for molecular relaxation mechanisms; crossovers at such low frequencies are usually associated with motion of entire molecules. Below this crossover, both  $G'(\omega)$  and  $G''(\omega)$  scale approximately as  $\omega^{-0.75}$ , in contrast to the  $G'(\omega) \sim \omega^2$ ,  $G''(\omega) \sim \omega^1$  scaling expected for homopolymers. A second crossover is observed around 0.8 Hz which might be associated with the motion of molecular aggregates; this second crossover is generally not seen in homopolymers. The overall shape of this spectrum resembles that previously observed for other block copolymers with similar compositions (Zhao, J.; Majumdar, B.; Schulz, M. F.; Bates, P. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hajduk, D. A.; Gruner, S. M. *Macromolecules* 1996, 29, 1204-1215; Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Bates, P. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hajduk, D. A.; Gruner, S. M. *Macromolecules* 1996, 29, 2857-2867).

Method for determining elastic modulus

Modulus ( $E$ ) was determined at 10 Hz, 1% strain, 25°C in a simple tension geometry after two days of equilibration at 50% relative humidity, 25°C. Samples of polymer were molded at 120 °C into sheets 1.24 mm thick. This sheet was trimmed into a bar measuring 9.5 × 10 mm and mounted in the single cantilever test fixture of a Rheometric Scientific DMTA-IV dynamic mechanical thermal analyzer.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

51

Method for Determining Polymer Solubility

The compatibility of the polymers with water was assessed using a simple visualisation approach.

1g of the block copolymer was added to 100 ml of distilled water in a sealed glass container. The container was then vigorously shaken for 15 minutes at 25°C and the clarity of the contents observed and recorded (Observation 1). The samples were then warmed to 55°C by placing the containers in a water-bath for 1 hour followed by rolling for 4 hours. The contents were then allowed to stand for 24 hours at 25°C and the contents were again observed and recorded (Observation 2).

The polymer was deemed to be soluble if after the initial agitation and on standing (Observations 1 and 2) the mixture had not formed a clearly identifiable second phase and the contents were either clear or slightly hazy in appearance.

Method For Determining Viscosity

Viscosity ( $\eta$ ) was estimated for 5 wt% polymer in 50 vol% aqueous ethanol solution at 25°C using capillary viscometry and assuming a viscosity for deionized water of 1 cp.

Method For Determining Molecular Weights

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

52

Number average molecular weights ( $M_n$ ) for midblock polymers are calculated from the monomer-to-initiator ratios, and the conversion of monomer as measured by NMR (generally about 80%), assuming the polymerization process is living.  $M_n$  for endblock polymers are calculated from DMA mole fractions and  $M_n$  values of midblock polymers. DMA mole fractions are determined by NMR.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

53

Examples 1 to 12

The following are examples of polymers suitable for use in the present invention.

Example	Sequence	M <sub>n</sub> (kg/mol)	DMA fraction (mol)	E (MPa)	$\eta$ (mPas)
1	DMA-MEA-DMA	7-52-7	0.21	6	7
2	DMA-MEA-DMA	12-52-12	0.32	1	9
3	DMA-MEA-DMA	22-52-22	0.45	7	11

[DMA = poly(N,N-dimethylacrylamide) block; MEA = poly((2-methoxyethyl)acrylate) block]

Number average molecular weights ( $M_n$ ) for midblock polymers are calculated from the monomer-to-initiator ratios, and the conversion of monomer as measured by NMR (generally about 80%), assuming the polymerization process is living.  $M_n$  for endblock polymers are calculated from DMA mole fractions and  $M_n$  values of midblock polymers. DMA mole fractions are determined by NMR. The discrepancy between the molecular weight and DMA fractions for 2 reflects the higher polydispersity of this material (1.3) compared to the others (1.2), indicative of some loss of molecular weight control during polymerization.

Modulus (E) was determined at 10 Hz, 1% strain, 25°C in a simple tension geometry after two days of equilibration at 50% relative humidity, 25°C. Viscosity ( $\eta$ ) was estimated for 5 wt% polymer in 50 vol% aqueous ethanol

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

54

solution at 25°C using capillary viscometry and assuming a viscosity for deionized water of 1 cp.

Example	Sequence	M <sub>n</sub> (kg/mol)	DMA fraction E (mol)	E (MPa)	$\eta$ (mPas)
4	DMA-MEA-DMA	46-52-46	.0.70	338	11
5	DMA-MEA-DMA	97-52-97	0.83	192	18
6	DMA-MEA-DMA	122-52-122	0.86	281	19
7	DMA-MEA-DMA	5-52-5	0.21	<2	7
8	DMA-MEA-DMA	6-52-6	0.23	<2	6
9	DMA-MEA-DMA	9-52-9	0.32	32	13
10	DMA-MEA-DMA	14-52-14	0.41	44	7
11	DMA-MEA-DMA	15-52-15	0.43	46	8
12	DMA-MEA-DMA	18-52-18	0.47	50	8

In Examples 1 to 6, all unpolymerized MEA was removed prior to addition of DMA, yielding a sharp transition from MEA to DMA as one moves along the chain. In Examples 7 to 12, the unpolymerized MEA was not removed prior to addition of DMA. This will initially result in copolymerization of MEA and DMA (until all of the MEA is incorporated) and hence a broad transition from MEA to DMA along the backbone of the chain. Such a transition might influence both solubility and mechanical properties and polymers having a broad transition may be advantageous since they may be less expensive to produce.

Number average molecular weights were calculated as described above.

WO 02/28357

PCT/KR01/11304

55

The following are examples of further DMA-MEA-DMA block copolymers.

Example No.	Polymer Properties	ABA blocks	Mw A	Mw B	Total Mw (%)	Bond Strength @24C 5% sol 55YOC			Flexibility (mPas)
						50%	60%	80%	
13	DIA-MEA	15	103	133	21	3.3	14.3	0	6
14	DIA-MEA	15	103	133	32	34.1	45	0	1
15	DIA-MEA	25	103	153	45	40	27.8	0	7
16	DIA-MEA	13	62	78	21	4.7	7	11	2
17	DIA-MEA	14	62	80	23	80	7	12	0
18	DIA-MEA	18	52	88	32	32	32	13	7
19	DIA-MEA	24	52	100	41	100	41	44	4
20	DIA-MEA	27	52	106	43	106	43	48	8
21	DIA-MEA	28	52	108	47	108	47	50	8
22	DIA-MEA	3.6	30.5	37.6	23	37.6	23	25	2
23	DIA-MEA	6.5	30.5	43.5	35	43.5	35	32	6
24	DIA-MEA	6.5	30.5	43.5	36	43.5	36	45	9
25	DIA-MEA	10	30.5	50.5	46	53.4	36.8	0	81
26	DIA-MEA	13	30.5	56.5	53	56.5	53	27.9	9
27	DIA-MEA	17.6	30.5	65.5	60	65.5	40.4	0	283
28	DIA-MEA	28	30.5	82.5	69	82.5	57.5	12	57.5
29	DIA-MEA	27	30.5	84.5	70	84.5	55.5	7	55.5
30	DIA-MEA	33	30.6	98.5	74	98.5	82.3	7	82.3
31	DIA-MEA	17	50	84	47	85.2	48	27.0	27.0
32	DIA-MEA	18	30	82	59	88.2	60	27.1	34.5
33	DIA-MEA	28	44	100	57	100	57	187	8.6
34	DIA-MEA	11	44	68	34	68	34	35	8.8
35	DIA-MEA	21	44	88	48	88	48	173	6.5
36	DIA-MEA	53	44	159	71	159	71	522	10.5

\* 3% solution rather than 5% solution

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

56

The solubility of several of the copolymers of the invention was determined using the procedure set out above. The following table sets out the results of this determination:

Example	%DMA	Observation 1	Observation 2
4	70	Opaque	Hazy
26	53	Clear	Clear
28	69	Hazy	Clear

Therefore, all of the polymers were water soluble.

#### Examples 37 to 45

The following are examples of compositions according to the invention.

The materials used in the examples include the following:

Material	Supplier	Function
Silicone emulsion X2 1787™	Dow Corning	conditioning
VOLPO CS 50™	Croda Chemicals	surfactant
Sepicide LD™	Seppic	preservative
Cremophor RH410™	BASF	stabiliser
Silicone DC 200/DC 24 S™	Dow Corning	conditioning
Silwet L7602/L-720™	Union Carbide	surfactant
CAP 40™	Calor Gas	propellant
Carbopol 980™	BF Goodrich	structurant
Jaguar HP-105™	Rhodia	conditioning
Silicone Fluid 245™	Dow Corning	conditioning

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

57

Ethanol is SD Alcohol 40-B (92% active)

**Example 37**

A styling mousse is formulated as follows:

Material	% in product (w/w)
Silicone Emulsion X2 1787	1.2
Polymer of any of Examples 1 to 36	1.5
VOLPO CS 50	0.3
Sepicide LD	0.4
Cremophor RH410	0.2
Ethanol	7.5
CAP 40	8.0
Perfume	0.2
Water	to 100%

**Example 38**

A hairspray is formulated as follows:

Material	% in product (w/w)
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.0
Silicone DC200	0.09
Silwet L7602	0.09
CAP 40	35.0
Ethanol	60.0
Perfume	0.10

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

58

Water	to 100%
-------	---------

**Example 39**

A pump spray is formulated as follows:

Material	% w/w
Ethanol	60.0
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.5
Silwet L-720	0.3
Silicone DC24S	0.15
Fragrance	0.3
Water	to 100%

**Example 40**

A styling gel is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.8
Carbopol 980	0.4
Water	to 100%
Sepicide LD	0.4
Sodium hydroxide (8% 2M)	0.1
Ethanol	10.0
Cremaphor RH410	0.4
Jaguar HP-105	0.2
Perfume	0.15

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

59

**Example 41**

A 55% voc propelled aerosol composition is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.75
Silicone Fluid 245	0.20
Fragrance	0.32
Ethanol	19.53
Dimethyl ether	35.00
Sodium benzoate	0.26
Cyclohexylamine	0.21
Water	to 100%

**Example 42**

A 55% voc pump hairspray composition is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.75
Cyclopentasiloxane (99% active)	0.15
Benzophenone 4	0.0001
Fragrance	0.25
Ethanol	58.00
Water	to 100%

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

60

**Example 43**

A styling mousse is formulated as follows:

Material	% in product (w/w)
Silicone Emulsion X2 1787	1.2
Polymer of any of Examples 1 to 36	1.5
VOLPO CS 50	0.3
Sepicide LD	0.4
Cremophor RH410	0.2
CAP 40	8.0
Perfume	0.2
Water	to 100%

**Example 44**

A pump spray is formulated as follows:

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.5
Silwet L-720	0.3
Silicone DC24S	0.15
Fragrance	0.3
Water	to 100%

**Example 45**

A styling gel is formulated as follows:

WO 02/28357

PCT/KR01/11304

61

Material	% w/w
Polymer of any of Examples 1 to 36	3.8
Carbopol 980	0.4
Water	to 100%
Sepicide LD	0.4
Sodium hydroxide (8% 2M)	0.1
Cremaphor RH410	0.4
Jaguar HP-105	0.2
Perfume	0.15

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

CLAIMS

1. Cosmetic or personal care composition comprising a thermoplastic elastomer which is a block copolymer comprising a core polymer having a backbone comprising at least a proportion of C-C bonds and two or more flanking polymers, each flanking polymer being covalently bound to an end of the core polymer, wherein the copolymer is soluble at a level of at least 1% by weight in water at 25°C, and a cosmetically acceptable diluent or carrier.
2. Composition as claimed in Claim 1, wherein the core polymer has a Tg of from -100°C to 50°C.
3. Composition as claimed in Claim 1 or Claim 2, wherein the flanking polymers have a Tg of from 30°C to 150°C.
4. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the block copolymer is linear or star-shaped.
5. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the block copolymer is a linear ABA block copolymer.
6. Composition as claimed in Claim 5, wherein the block copolymer has the structure (AB)<sub>n</sub>-Core, where A and B are polymeric blocks and Core is a non-polymeric linking core.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

7. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the core polymer is a polymer of a (C1-C3 alkoxy)C1-C6 alkyl acrylate.

8. Composition as claimed Claim 7, wherein the core polymer is a polymer of (2-methoxyethyl) acrylate.

9. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the flanking polymers are polymers of N,N-dimethyl acrylamide.

10. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the copolymer is a poly(N,N-dimethyl acrylamide)-poly((2-methoxyethyl) acrylate)-poly(N,N-dimethyl acrylamide) block copolymer.

11. Composition as claimed in any one of the preceding claims, which comprises from 0.1 to 10% by weight of the block copolymer.

12. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the core polymer has a weight average molecular weight of from 20 kDa to 500 kDa.

13. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the flanking polymers have a weight average molecular weight of from 200 Da to 50 kDa.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

64

14. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the molar ratio of the core polymer to the flanking polymers is from 1:10 to 10:1.

15. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the block copolymer has a bond strength of at least 30 g at 25°C and 30% relative humidity.

16. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the polymer has a viscosity of less than 15 cp as determined for 5 wt% polymer in 50 vol % aqueous ethanol solution at 25°C using capillary viscometry and assuming a viscosity for deionised water of 1 mPas.

17. Composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the block copolymer has an elastic modulus of less than 0.45 Gpa.

18. Composition as claimed in any one of the preceding claims, which further comprises a fragrance or perfume.

19. Composition as claimed in any one of the preceding claims, which is a hairspray, mousse or gel for styling hair.

20. Composition as claimed in Claim 19, further comprising an additional hair styling polymer.

21. Composition as claimed in Claim 19 or Claim 20, further comprising from 0.01% to 7.5% by weight of a surfactant.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

65

22. Composition as claimed in any one of Claims 19 to 21, further comprising up to 30% by weight of a propellant.

23. Composition as claimed in any one of Claims 19 to 22 which is a hair styling cream or gel including from 0.01% to 10% by weight of a structurant or thickener.

24. A cosmetic method of treating hair which comprises applying to the hair a composition according to any one of Claims 1 to 23.

25. Method as claimed in Claim 24, wherein the hair is human hair.

26. Use of a composition according to any one of Claims 1 to 23 for the cosmetic treatment of hair.

WO 02/28357

PCT/EP01/11304

1/1

Fig.1.

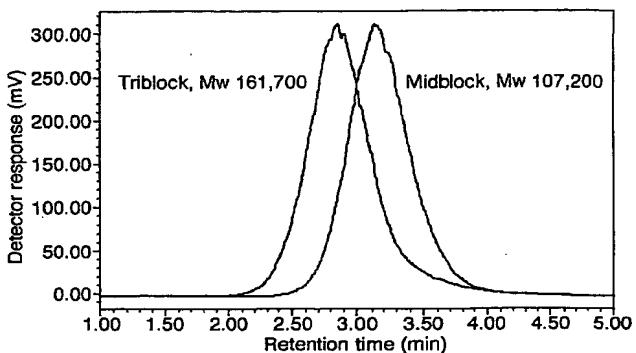
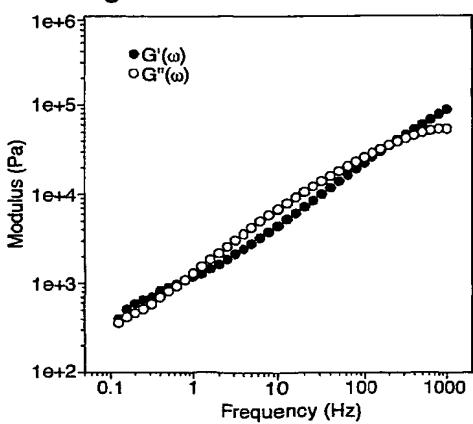


Fig.2.



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l. Appl. No. PCT/EP 01/11304
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 A61K7/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol) IPC 7 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Character of document, with indicator, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 40628 A (THE B.F. GOODRICH CO.) 13 July 2000 (2000-07-13) the whole document	1,3,6, 13,15-26
E	WO 01 96429 A (NOVEON IP HOLDINGS CORP.) 20 December 2001 (2001-12-20) the whole document	1
P, X	WO 00 71591 A (RHODIA, INC.) 30 November 2000 (2000-11-30) claims 1,25-33; examples 13-16	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box D. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>'A' document disclosing the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'B' earlier document published on or after the international filing date</p> <p>'C' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another section or for other special reason (as specified)</p> <p>'D' document relating to an end-use disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which is considered to be of interest underlying the invention</p> <p>*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to be new if it is disclosed in this document</p> <p>*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*'Z' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken in combination with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*'A' document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search <b>19 February 2002</b>		Date of mailing of the International search report <b>27/02/2002</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6616 PatentBase 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo 6, Fax. (+31-70) 340-3018		Authorized officer <b>611kman, J-F</b>

Form PCT/ISA/210 (Second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/EP 01/11304

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0040628	A	13-07-2000	AU EP WO	2384100 A 1141056 A1 0040628 A1	24-07-2000 10-10-2001 13-07-2000	
WO 0196429	A	20-12-2001	WO	0196429 A1	20-12-2001	
WO 0071591	A	30-11-2000	AU WO	5160900 A 0071591 A1	12-12-2000 30-11-2000	

Form PCT/A/2002 (patent family search) (July 1992)

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 0028605.4

(32) 優先日 平成12年11月23日 (2000. 11. 23)

(33) 優先権主張国 イギリス(GB)

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(74) 代理人 100124855

弁理士 塙倉 道明

(72) 発明者 フレシェ, ジャン・エム・ジエイ

アメリカ合衆国、カリフォルニア・94611、オークランド、スウェインランド・ロード・64  
14

(72) 発明者 ハイドウク, ダミアン

アメリカ合衆国、カリフォルニア・95125、サン・ノゼ、ブレイス・アベニュー・1146

(72) 発明者 コーシュデル, エザツト

イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジェイ・ダブリュ、ウイラル、ベビントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト

(72) 発明者 リウ, ミンジュン

アメリカ合衆国、カリフォルニア・95050、サンタ・クララ、サツター・アベニュー・238  
6、アパートメント・5

(72) 発明者 ニールセン, ラルフ・ビー

アメリカ合衆国、カリフォルニア・95129、サン・ノゼ、ハーダー・ストリート・5760

(72) 発明者 リード, ユーアン・スチュアート

イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジェイ・ダブリュ、ウイラル、ベビントン、クオリー・ロード・イースト、ユニリーバー・リサーチ・ポート・サンライト

(72) 発明者 ラザーフォード, キース・レスリー

アメリカ合衆国、イリノイ・60008、シカゴ、ローリング・メドウ、イースト・ゴルフ・ロード・3100、ユニリーバー・ホーム・アンド・パーソナル・ケア・ユー・エス・エイ

F ターム(参考) 4C083 AB032 AC102 AC172 AC212 AC312 AC432 AC522 AD071 AD072 AD091

AD092 AD152 AD172 AD352 BB01 BB49 BB53 CC32 CC33 DD08

DD41